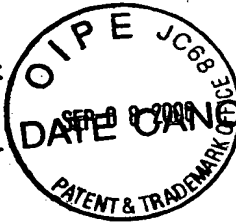


日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT MAIL



09/34,597

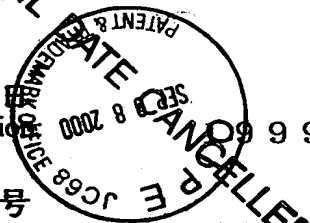
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 1999年 4月 1日

出願番号
Application Number: 平成11年特許願第095373号

出願人
Applicant (s): 富士写真フイルム株式会社

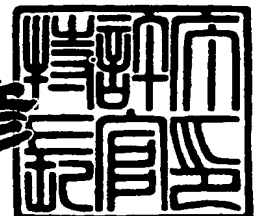


RECEIVED
SEP 20 2000
GROUP 1700

2000年 5月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3038571

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-31427

【提出日】 平成11年 4月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/038

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 佐藤 健一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 児玉 邦彦

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 青合 利明

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100073874

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 萩野 平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100066429

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 深沢 敏男

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723355

【ブルーフの要否】 要

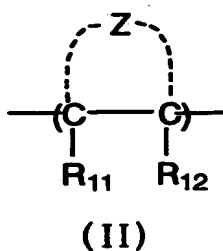
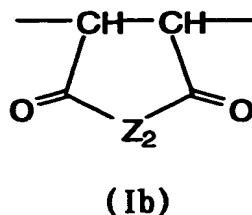
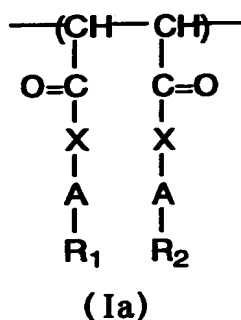
【書類名】 明細書

【発明の名称】 遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
 (B) 下記一般式 (I a) 及び一般式 (I b) で表される繰り返し単位のうち少なくともいずれかと下記一般式 (II) で表される繰り返し単位とを有し、かつ酸の作用により分解する基を有する重合体、及び
 (C) 酸の作用により分解し、スルホン酸を発生する化合物
 を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



式 (I a) 中：

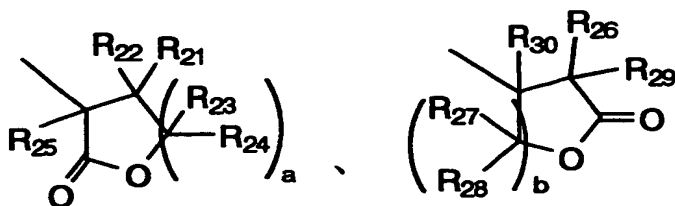
R_1 、 R_2 は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$ 、置換されていてもよい、アルキル基、アルコキシ基あるいは環状炭化水素基、又は下記-Y基を表す。

Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ 又は $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ を表す。ここで、 R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記-Y基を表す。 R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

Aは単結合又は2価の連結基を表す。

-Y基；

【化2】



(-Y基中、 $R_{21} \sim R_{30}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。a, bは1又は2を表す。)

式(I b)中：

Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_3)-$ を表す。ここで R_3 は、水素原子、水酸基又は $-OSO_2-R_4$ を表す。 R_4 は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

式(II)中：

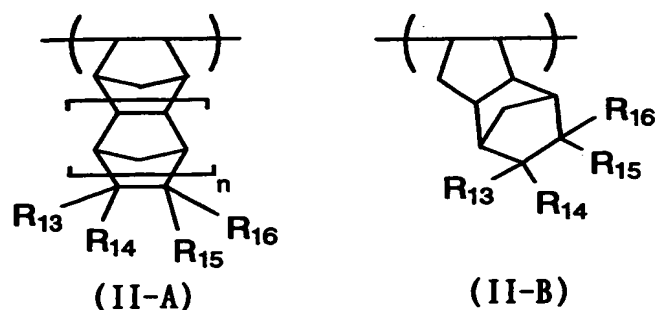
R_{11} , R_{12} は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Z_1 は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【請求項2】 前記一般式(II)における Z_1 が、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい有橋式脂環式構造を形成するための原子団を表すことを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項3】 前記一般式(II)が、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【化 3】



式 (II-A)、(II-B) 中：

$R_{13} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ (R_5 は前記のものと同義である。)、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-R_{17}$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。また、 $R_{13} \sim R_{16}$ のうち少なくとも 2 つが結合して環を形成してもよい。 n は 0 又は 1 を表す。ここで、 X 、 A は、各々前記と同義である。 R_{17} は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-R_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-R_6$ (R_5 、 R_6 は、各々前記のものと同義である) 又は前記の $-\text{Y}$ 基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超 L S I や高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用する遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、エキシマレーザー光を含む遠紫外線領域、特に 250 nm 以下の波長の光を使用して高精細化したパターンを形成しうる遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超 L S I などの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要

とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光（XeCl、KrF、ArFなど）を用いることが検討されるまでになってきている。

この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】

一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物（以後、光酸発生剤という）とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基（酸分解性基ともいう）を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】

上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。

ArF光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されているが、脂環式炭化水素部位導入の弊害として系が極めて疎水的になるがために、従来レジスト現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（以下TMAH）水溶液での現像が困難となったり、現像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。

このようなレジストの疎水化に対応して、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を混ぜるなどの対応が検討され、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジストの改良というアプローチでは親水基の導入により疎水的な種々の脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。

【0005】

特開平 1 0 - 1 0 7 3 9 号公報には、ノルボルネン環等の脂環式構造を主鎖に有するモノマー、無水マレイン酸、カルボキシル基を有するモノマーを重合して得られる重合体を含むエネルギー感受性レジスト材料を開示している。

【0006】

遠紫外線露光用フォトレジストに用いられる、酸分解性基を含有する樹脂は、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一般的である。このため樹脂が疎水性になり、それに起因する問題点が存在した。それを改良する上記のような種々の手段が種々検討されたが、上記の技術では未だ不十分な点が多く（特に現像性について）、改善が望まれている。

【0007】

一方、特開平 8 - 2 4 8 5 6 1 号公報には光酸発生剤と、該光酸発生剤から発生した酸により新たに酸を発生する酸増殖剤とからなる光反応性組成物が開示されている。S P I E . , v o l . 3 0 4 9 . , 7 6 ~ 8 2 p . には、193 nm リソグラフィー用化学増幅系レジストにおいて、酸発生剤、部分保護脂環式ポリマーと酸増殖剤を含有するものを開示している。

【0008】

しかしながら、上記の遠紫外光線、短波長の光源、例えば A r F エキシマレーザー（193 nm）を露光光源とする技術においても、いまだ現像性において改良の余地があった。具体的には、現像欠陥の発生や、スカム（現像残さ）の発生という問題があった。更に、パターン形成ごとに線幅が変動してしまうという線幅再現性の問題においても改善の余地があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、遠紫外光、とくに A r F エキシマレーザー光を使用する上記マイクロフォトファブ리케이션本来の性能向上技術の課題を解決することであり、具体的には、現像の際の現像欠陥発生及びスカムの発生の問題を解消したポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

本発明の更なる目的は、線幅再現性に優れた遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂と特定の添加剤を用いることにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。

即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

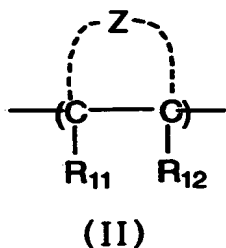
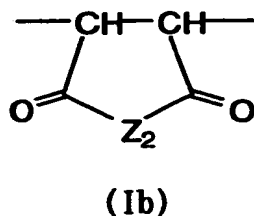
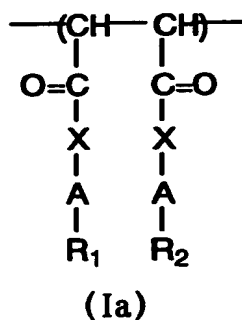
【0011】

(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 下記一般式 (I a) 及び一般式 (I b) で表される繰り返し単位のうち少なくともいずれかと下記一般式 (II) で表される繰り返し単位とを有し、かつ酸の作用により分解する基を有する重合体、及び

(C) 酸の作用により分解し、スルホン酸を発生する化合物
を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0012】

【化 4】



【0013】

式 (I a) 中：

R₁、R₂は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、-COOH、-CO

OR_5 、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 、置換されていてもよい、アルキル基、アルコキシ基あるいは環状炭化水素基、又は下記-Y基を表す。

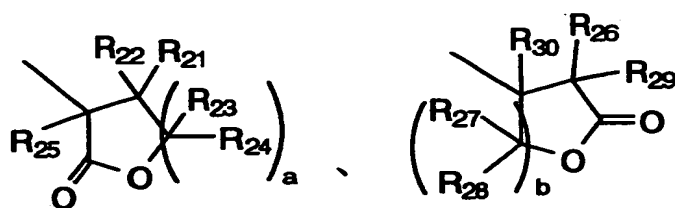
Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NH-SO_2-$ 又は $-NH-SO_2-NH-$ を表す。ここで、 R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記-Y基を表す。 R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

Aは単結合又は2価の連結基を表す。

-Y基；

【0014】

【化5】



【0015】

(-Y基中、 $R_{21} \sim R_{30}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 a 、 b は1又は2を表す。)

式(Ib)中：

Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_3)-$ を表す。ここで R_3 は、水素原子、水酸基又は $-OSO_2-R_4$ を表す。 R_4 は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。

式(II)中：

R_{11} 、 R_{12} は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Z_1 は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0016】

(2) 前記一般式(II)における Z_1 が、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい有橋式脂環式構造を形成するための原子団を

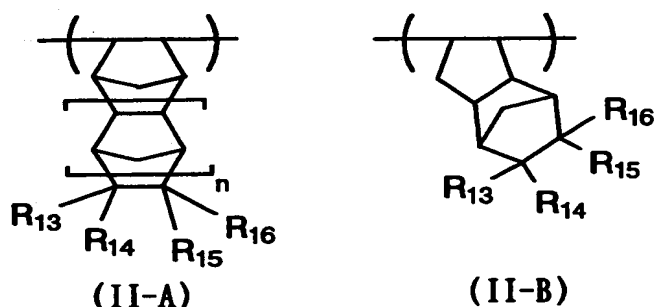
表すことを特徴とする前記(1)に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0017】

(3) 前記一般式(II)が、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることを特徴とする前記(1)に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0018】

【化6】



【0019】

式(II-A)、(II-B)中：

$R_{13} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ (R_5 は前記のものと同義である。)、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-R_{17}$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。また、 $R_{13} \sim R_{16}$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 n は0又は1を表す。ここで、 X 、 A は、各々前記と同義である。 R_{17} は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-R_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-R_6$ (R_5 、 R_6 は、各々前記のものと同義である)又は前記の $-\text{Y}$ 基を表す。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

(A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)

本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生

する化合物である。

本発明で使用する活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200 nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0021】

また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, 387 (1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W.R.Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 等に記載のセレノニウム塩、C.S.

Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, J.Rad.Curing, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al, Inorg.Chem., 19, 3007(1980)、D.Astruc, Acc.Chem.Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S.Hayase et al, J.Polymer Sci., 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, J.Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D.H.R.Barton et al, J.Chem Soc., 3571(1965)、P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, J.Am.Chem.Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, J.Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 532(1972)、S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichman et al, J.Electrochem.Soc., Solid State Sci.Technol., 130(6)、F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al, J.Rad.Curing, 13(4)、W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo, H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0022】

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S.P.Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218 (1986)、S.Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y.Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0023】

さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

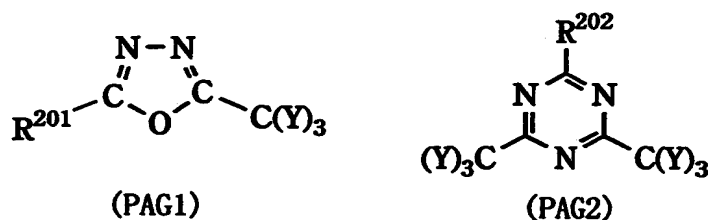
【0024】

上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG1) で表されるオキサゾール誘導体または一般式 (PAG2) で表される S-トリアジン誘導体。

【0025】

【化7】



【0026】

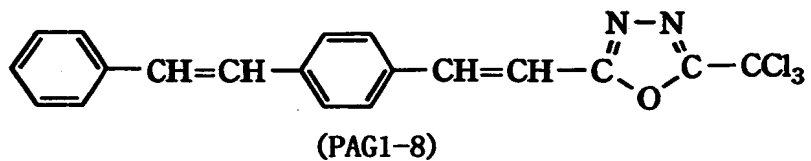
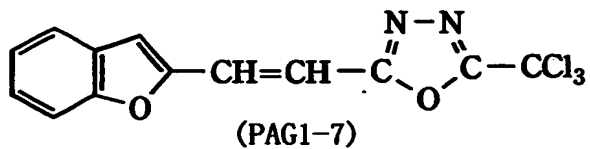
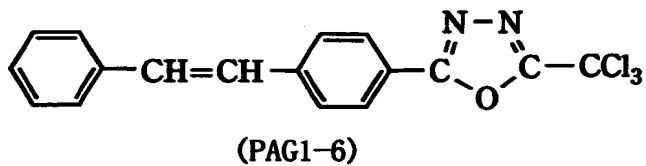
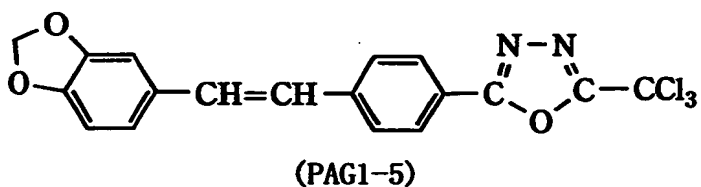
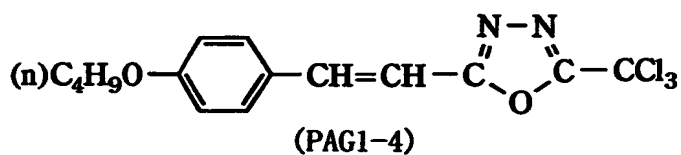
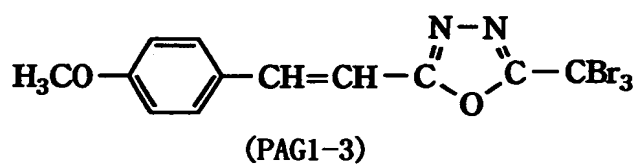
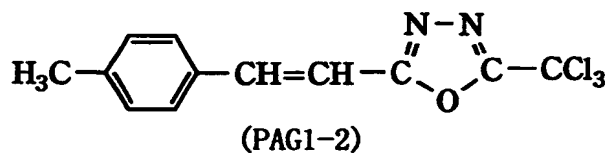
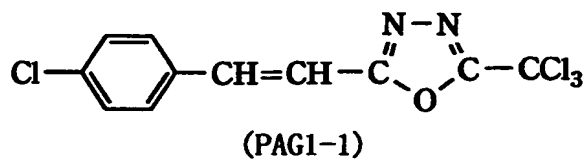
式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換

もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

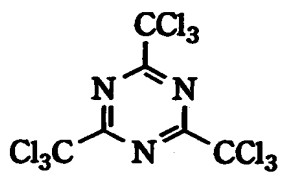
【0 0 2 7】

【化 8】

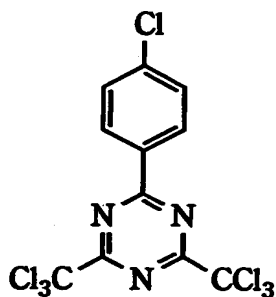


【 0 0 2 8 】

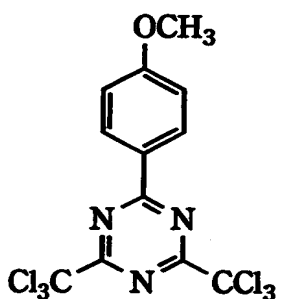
【化 9】



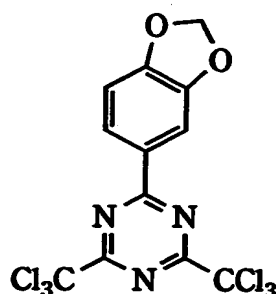
(PAG2-1)



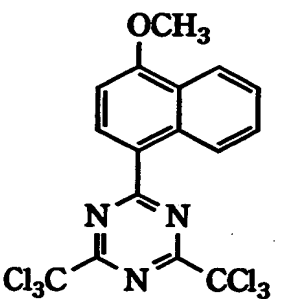
(PAG2-2)



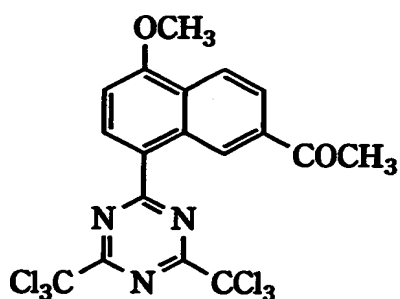
(PAG2-3)



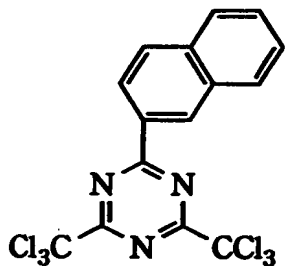
(PAG2-4)



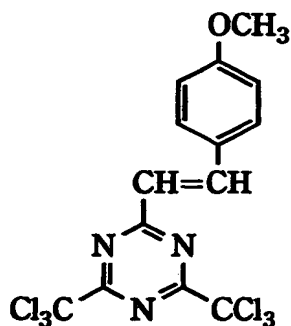
(PAG2-5)



(PAG2-6)



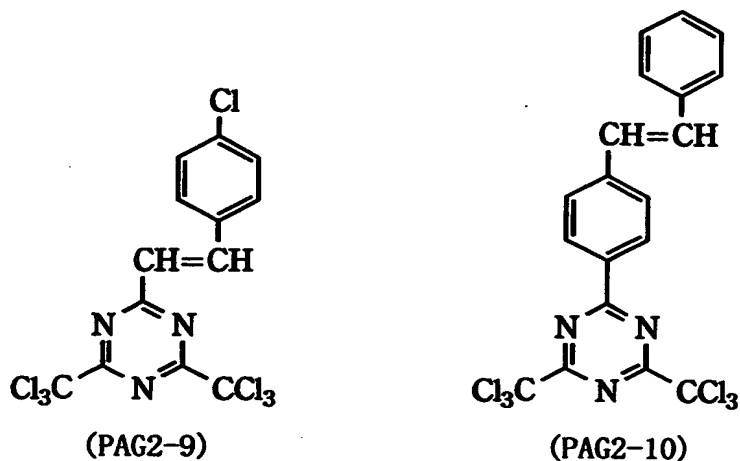
(PAG2-7)



(PAG2-8)

【0029】

【化 10】

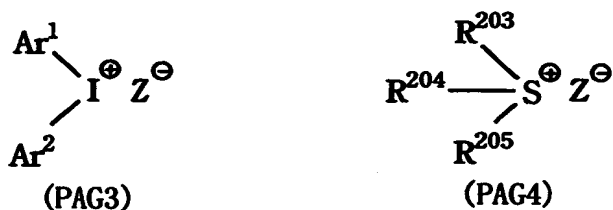


【0030】

(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0031】

【化 11】



【0032】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0033】

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数 6～14 のアリール基、炭素数 1～8 のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基

に対しては炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 1～8 のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数 1～8 のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシキカルボニル基である。

【0034】

Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0035】

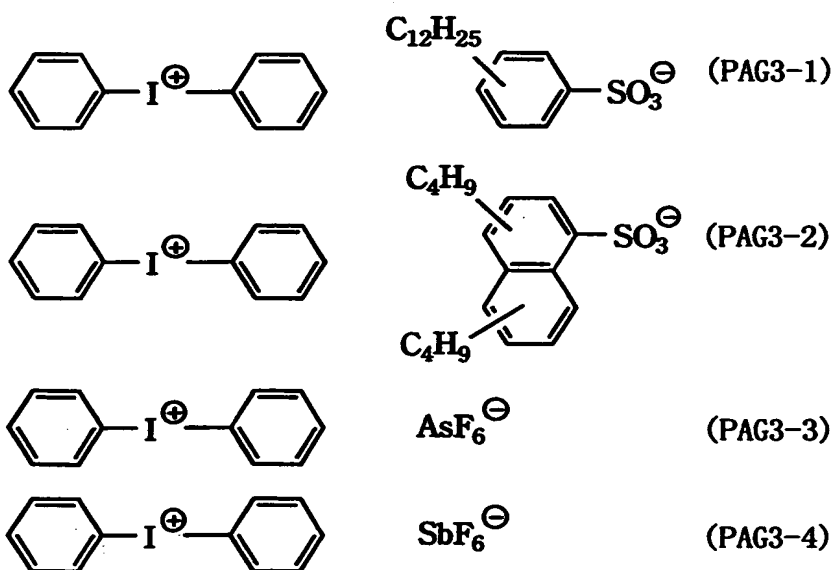
また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの 2 つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0036】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

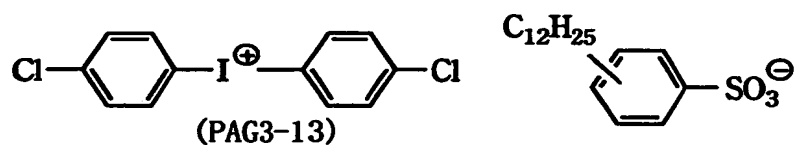
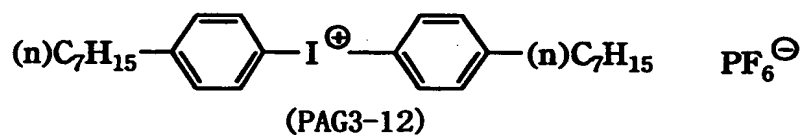
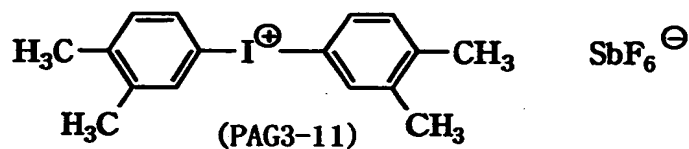
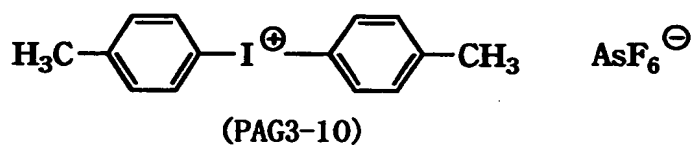
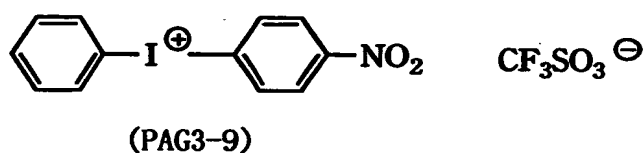
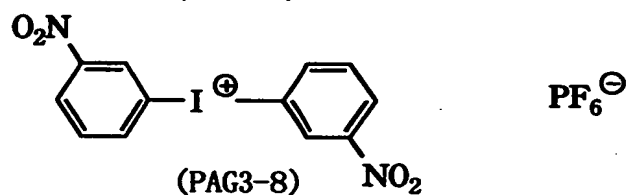
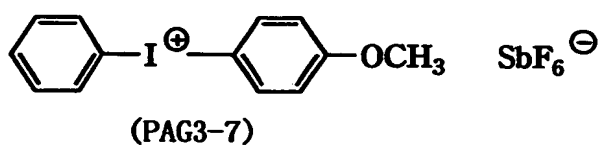
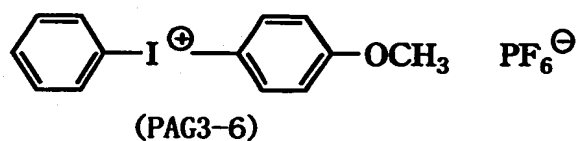
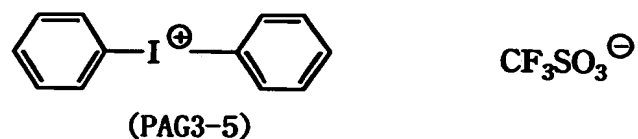
【0037】

【化 12】



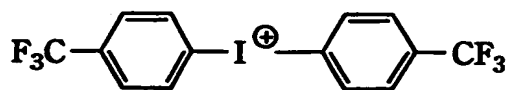
【 0 0 3 8 】

【 化 1 3 】

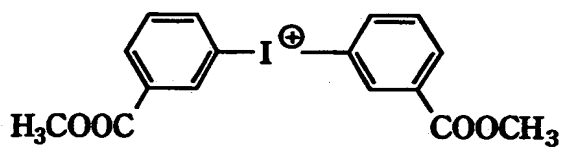
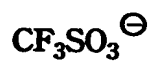


【 0 0 3 9 】

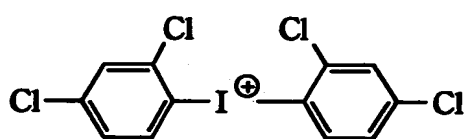
【化 14】



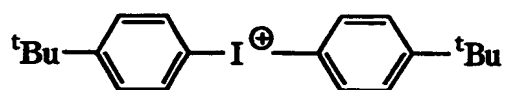
(PAG3-14)



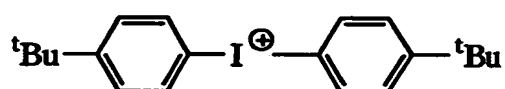
(PAG3-15)



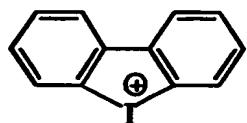
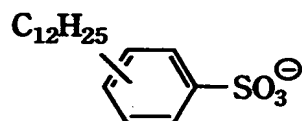
(PAG3-16)



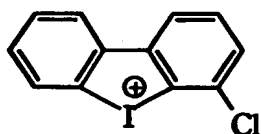
(PAG3-17)



(PAG3-18)



(PAG3-19)

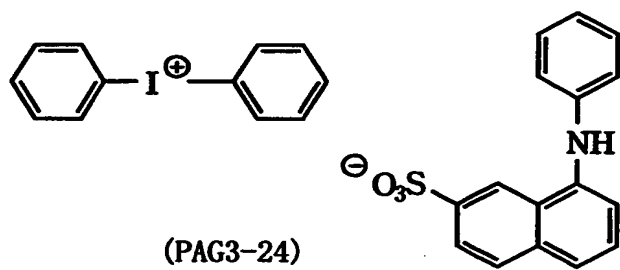
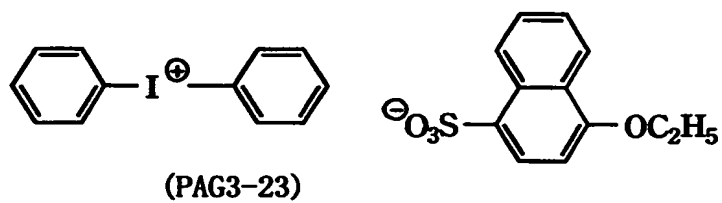
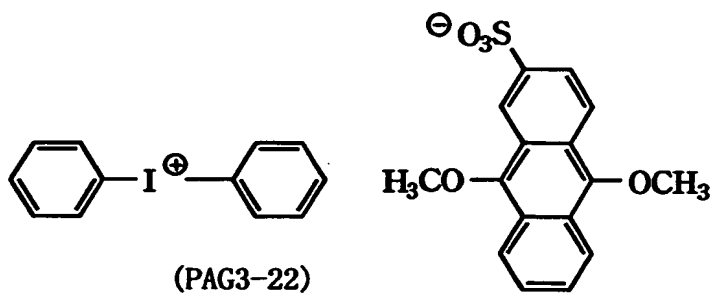
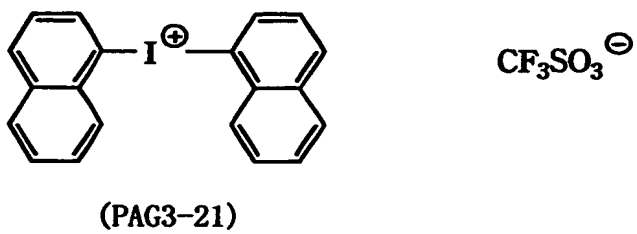


(PAG3-20)



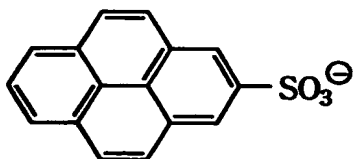
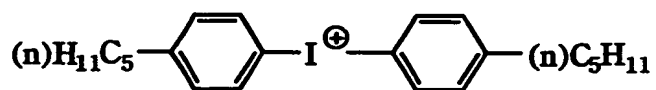
【0040】

【化 1 5】

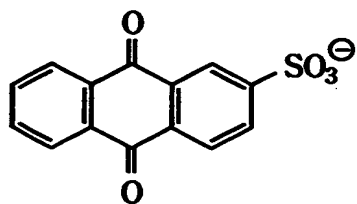
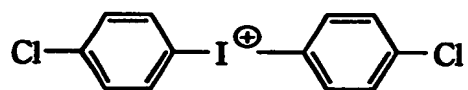


【0 0 4 1】

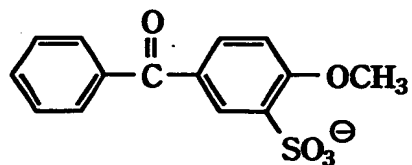
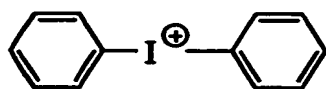
【化 1 6】



(PAG3-25)



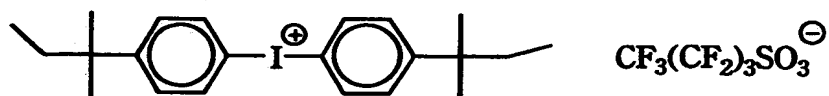
(PAG3-26)



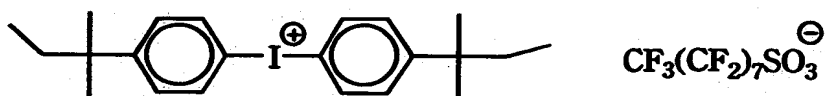
(PAG3-27)

【0 0 4 2】

【化 1 7】



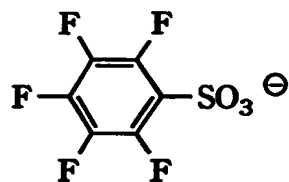
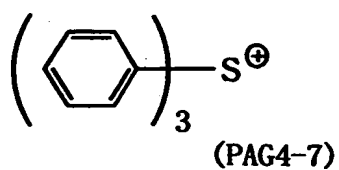
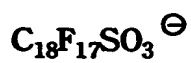
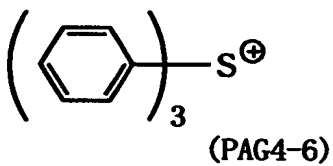
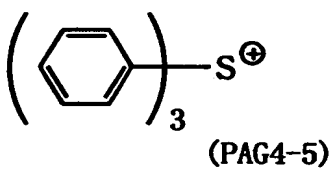
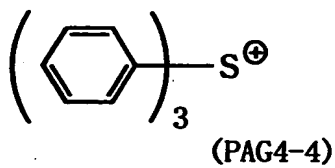
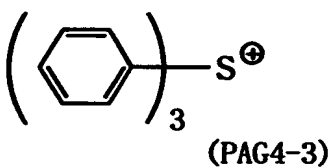
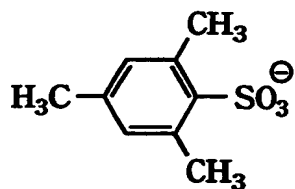
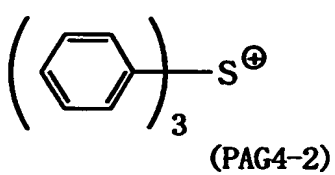
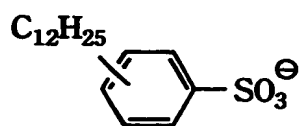
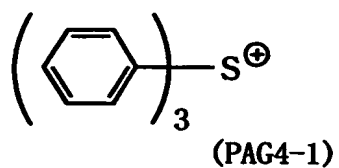
(PAG3-28)



(PAG3-29)

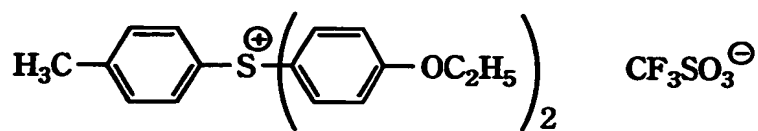
【0 0 4 3】

【化 18】

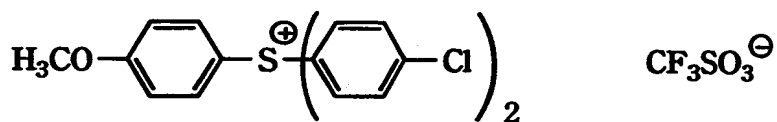


【0044】

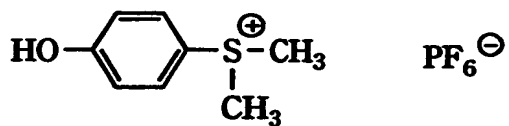
【化 19】



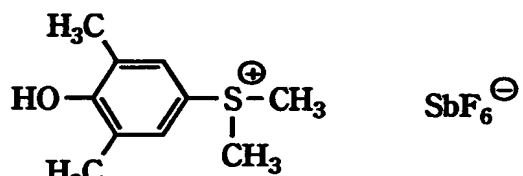
(PAG4-8)



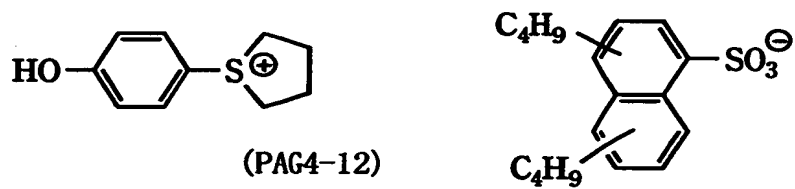
(PAG4-9)



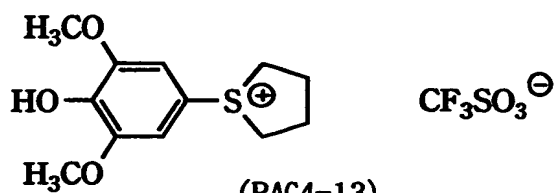
(PAG4-10)



(PAG4-11)



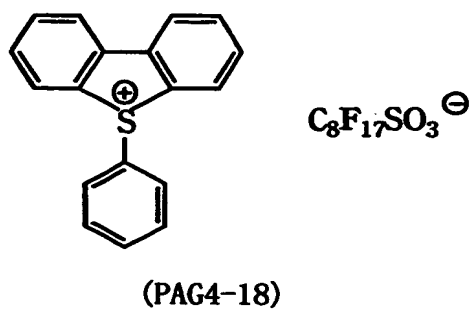
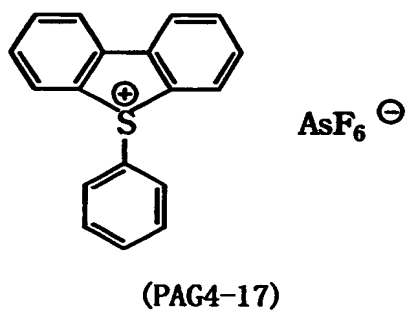
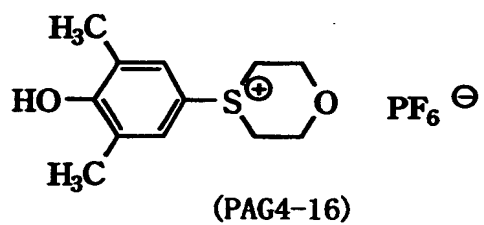
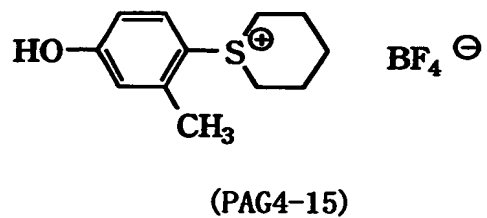
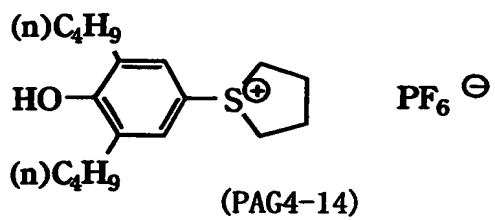
(PAG4-12)



(PAG4-13)

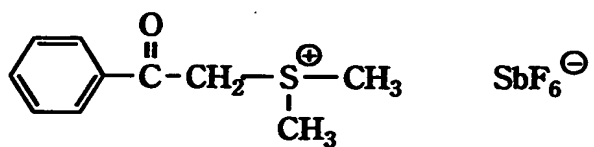
【0045】

【化 2 0】

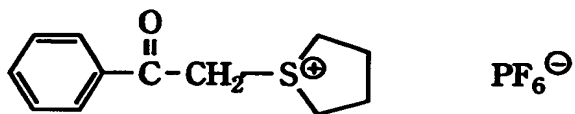


【0 0 4 6】

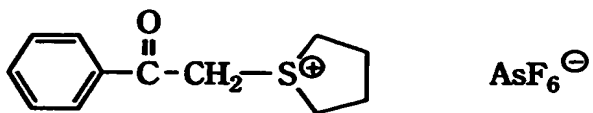
【化 2 1】



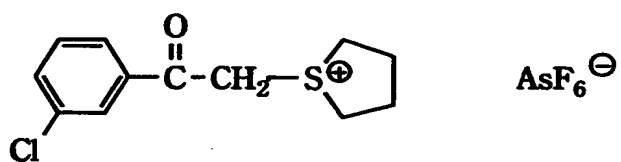
(PAG4-19)



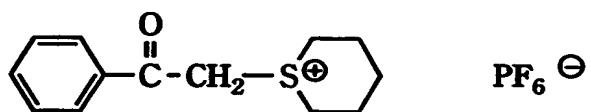
(PAG4-20)



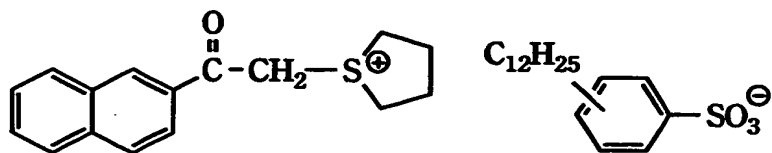
(PAG4-21)



(PAG4-22)



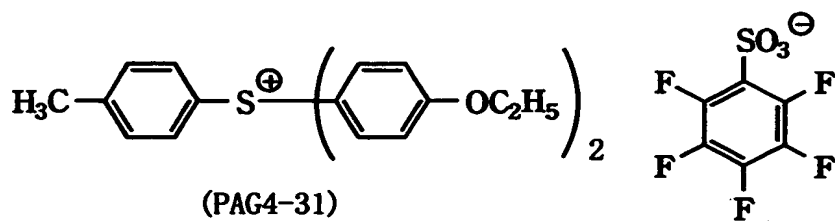
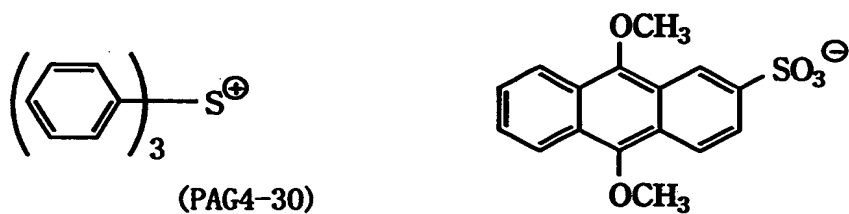
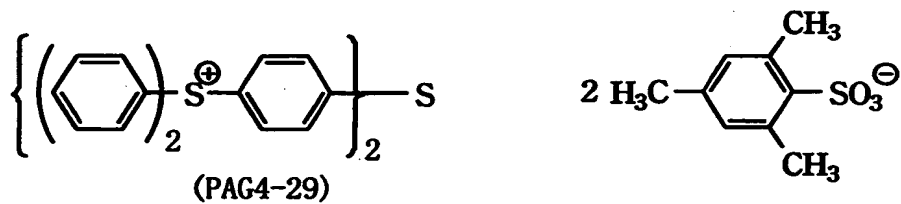
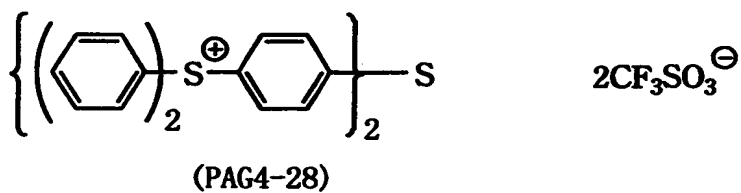
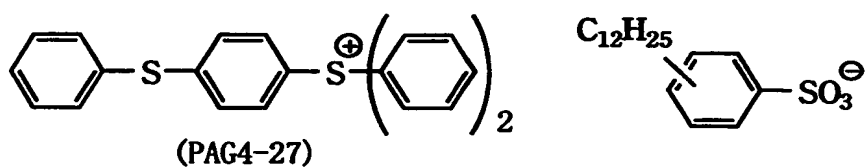
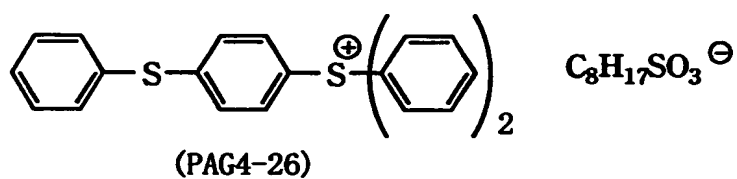
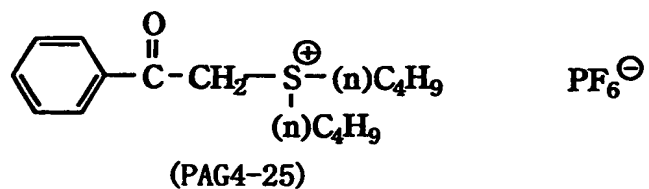
(PAG4-23)



(PAG4-24)

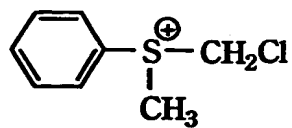
【 0 0 4 7】

【化 2 2】

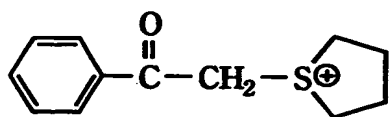
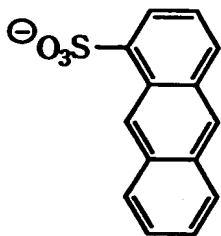


【0048】

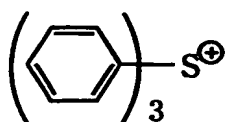
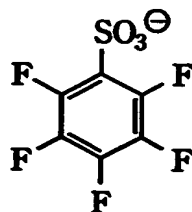
【化 23】



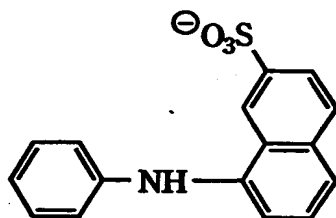
(PAG4-32)



(PAG4-33)

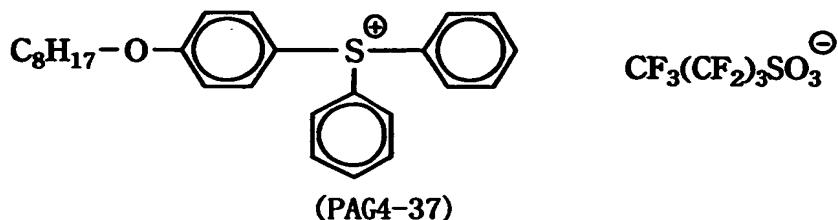
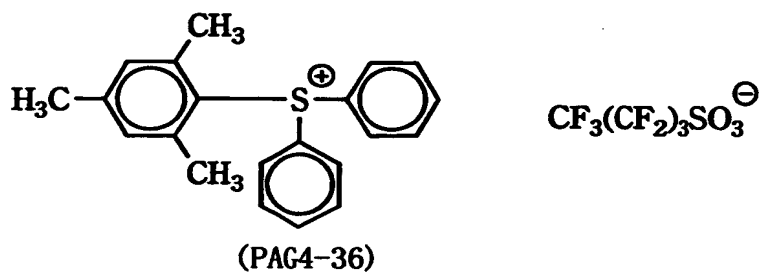
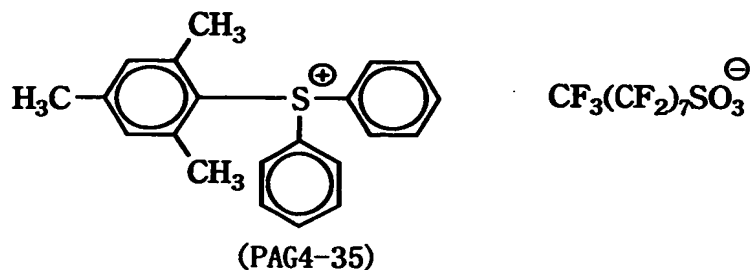


(PAG4-34)



【0049】

【化 2 4】



【 0 0 5 0】

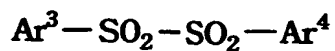
一般式 (PAG 3)、(PAG 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L.Maycok et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E.Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M.Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V.Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第 2,807,648 号および同 4,247,473 号、特開昭 53-101,331 号等に記載の方法により合成することができる。

【 0 0 5 1】

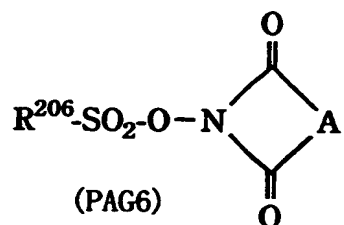
(3) 下記一般式 (PAG 5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG 6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【 0 0 5 2】

【化 2 5】



(PAG5)



(PAG6)

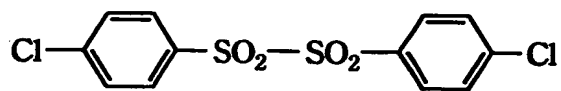
【 0 0 5 3】

式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

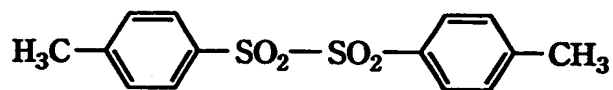
具体例として以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 5 4】

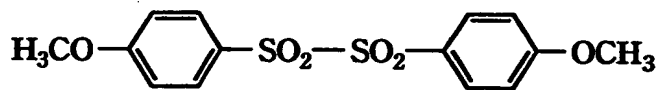
【化 2 6】



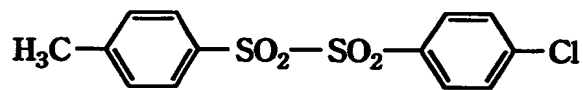
(PAG5-1)



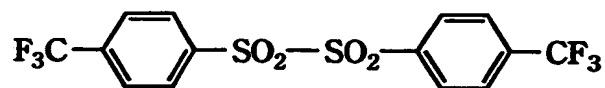
(PAG5-2)



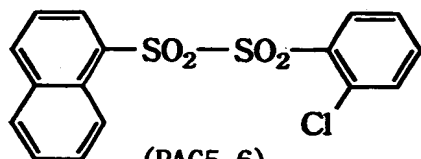
(PAG5-3)



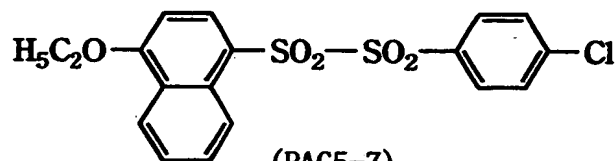
(PAG5-4)



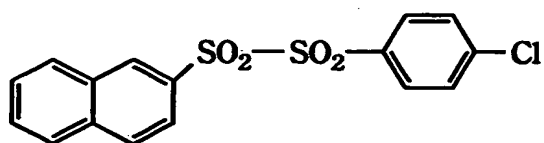
(PAG5-5)



(PAG5-6)



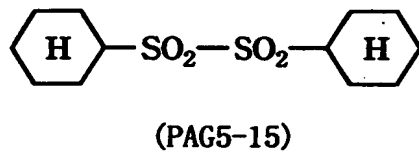
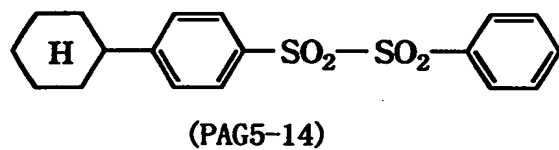
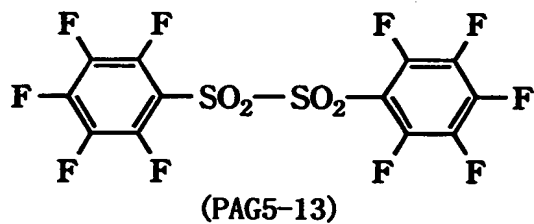
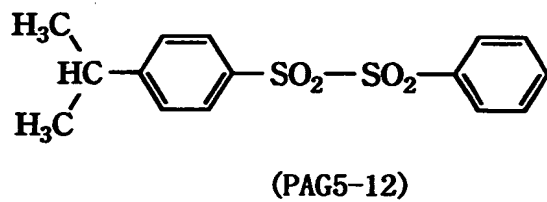
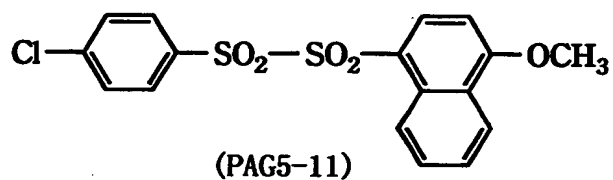
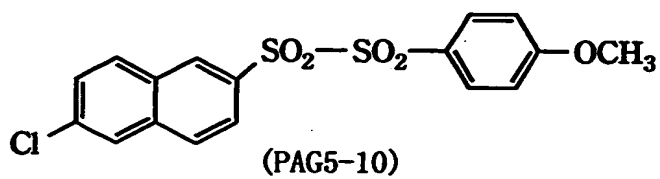
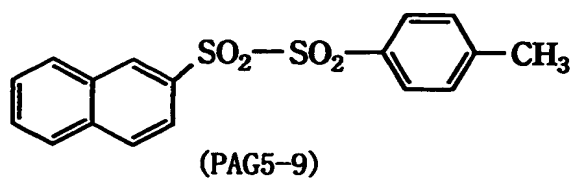
(PAG5-7)



(PAG5-8)

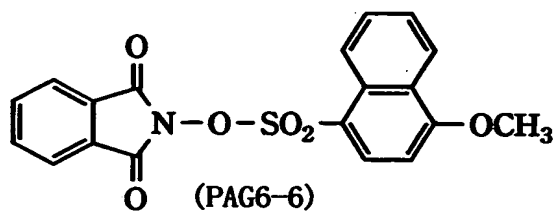
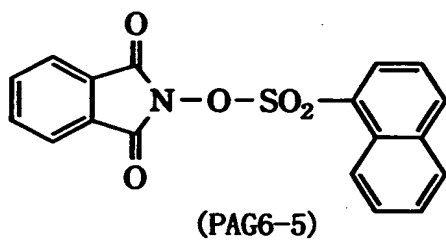
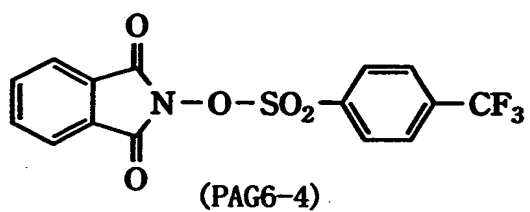
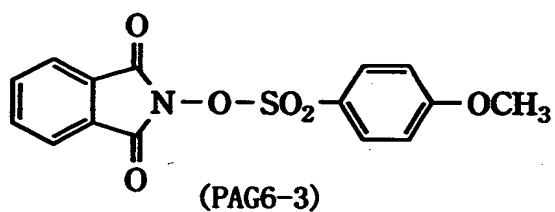
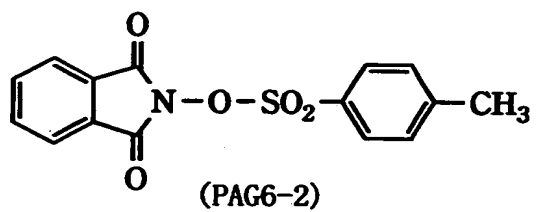
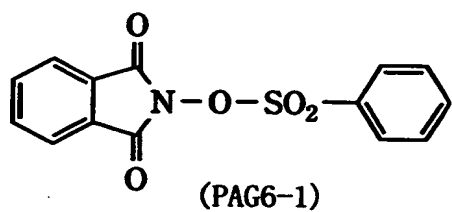
【0 0 5 5】

【化 2 7】



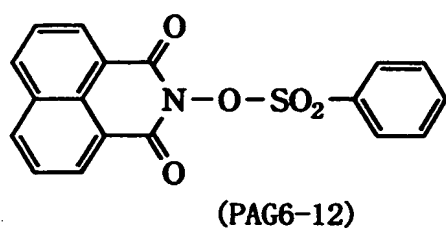
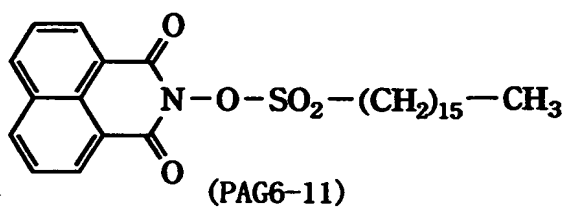
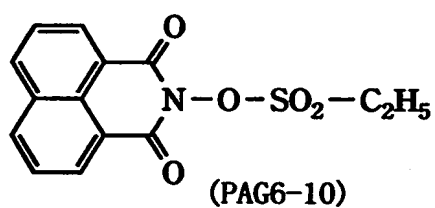
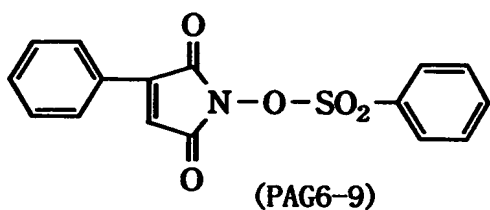
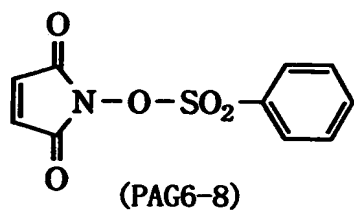
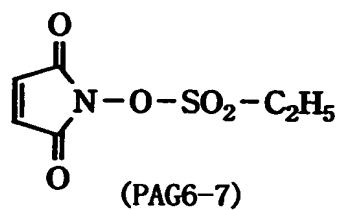
【0 0 5 6】

【化 2 8】



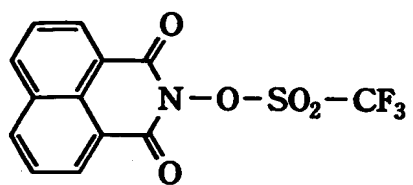
【 0 0 5 7 】

【化 2 9】

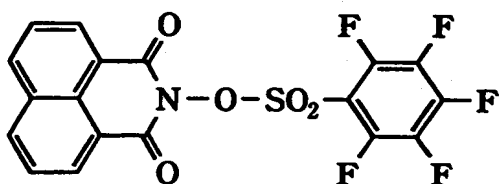


【0 0 5 8】

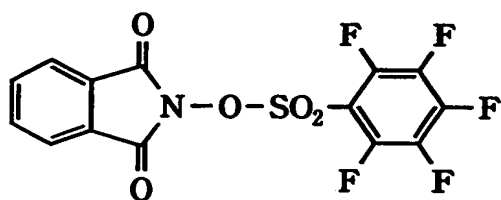
【化 3 0】



(PAG6-13)



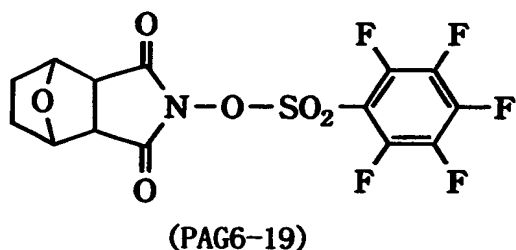
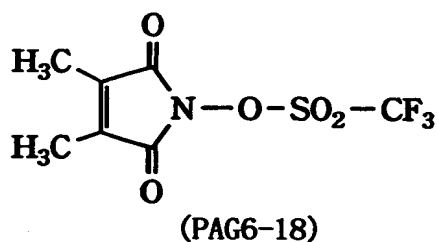
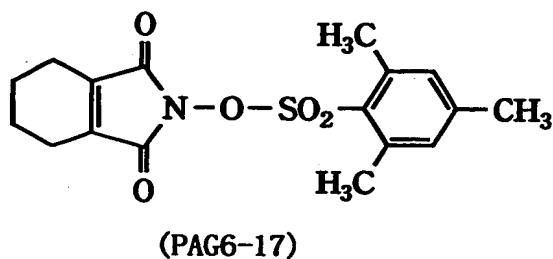
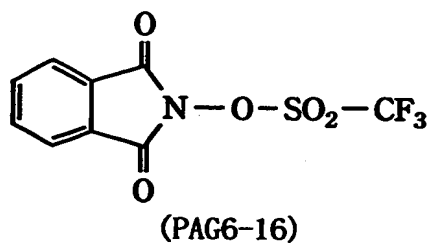
(PAG6-14)



(PAG6-15)

【0 0 5 9】

【化 31】



【0060】

これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、レジスト組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にバーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【0061】

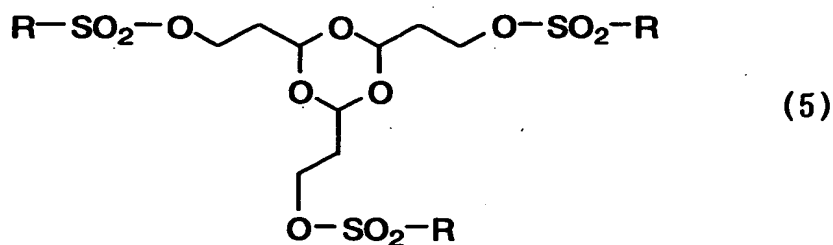
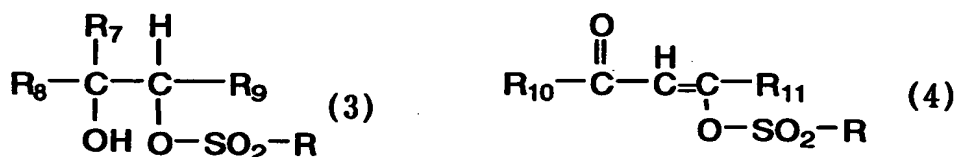
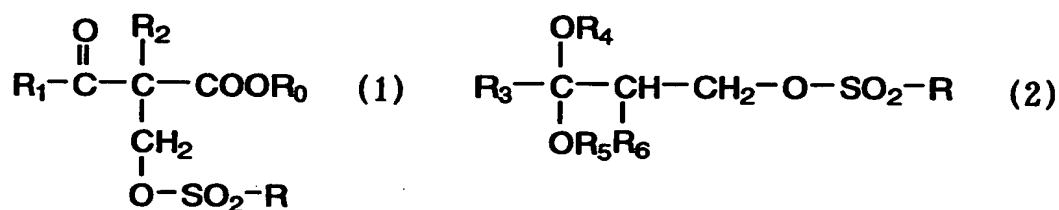
(C) 酸の作用により分解し、スルホン酸を発生する化合物(以下、スルホン酸発生化合物ともいう)

本発明において、スルホン酸発生化合物は、酸が存在しない場合には安定であるが、露光により光酸発生剤から発生した酸の作用により分解して、スルホン酸を生成するものである。ここで、スルホン酸発生化合物から生成する酸は、その酸の強度が大きいものが好ましく、具体的にはその酸の解離定数(pKa)として3以下が好ましく、より好ましくは2以下である。

スルホン酸発生化合物から発生する酸としては、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を有するスルホン酸が好ましい。スルホン酸発生化合物としては、下記一般式(1)～(5)で表される化合物が好ましい。

【0062】

【化32】



【0063】

上記一般式(1)～(5)において：

Rは、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R₀は、-COOR₀で酸の作用により分解する基を構成する基を表す。

R₁は、アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、又はアリーロキシ基を表す。

R₂は、アルキル基又はアラルキル基を表す。

R₃は、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R₄、R₅は、各々独立にアルキル基を表し、R₄とR₅が互いに結合して環を形成しても良い。

R₆は、水素原子又はアルキル基を表す。

R₇は、水素原子、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R₈は、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R₉は、水素原子、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。但し、R₉は、R₇と結合して環を形成しても良い。

R₁₀は、アルキル基、環状アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリーロキシ基又はアルケニルオキシ基を表す。

R₁₁は、アルキル基、環状アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリーロキシ基又はアルケニル基を表す。R₁₀とR₁₁は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0064】

上記式(1)から(5)において、アルキル基としては、炭素数1～8個のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、オクチル基等が挙げられる

環状アルキル基としては、炭素数4～10個の環状アルキル基が挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、アダマンチル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等基等が挙げられる。

【0065】

アリール基としては、炭素数 6 ～ 1 4 個のアリール基が挙げられ、具体的には、フェニル基、ナフチル基、トリル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、炭素数 7 ～ 2 0 個のアラルキル基が挙げられ、具体的にはベンジル基、フェネチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、炭素数 1 ～ 8 個のアルコキシ基が挙げられ、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

アルケニル基としては、炭素 2 ～ 6 個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

アリーロキシ基としては、炭素数 6 ～ 1 4 個のアリーロキシ基が挙げられ、具体的にはフェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられる。

アルケニルオキシ基としては、炭素数 2 ～ 8 個のアルケニルオキシ基が挙げられ、具体的にはビニルオキシ基、アリルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

上記各置換基にはさらに置換基を有してもよく、置換基としてはたとえば次のようなものを例示できる。すなわち、C 1、B r、F などのハロゲン原子、- C N 基、- O H 基、炭素数 1 ～ 4 個のアルキル基、炭素数 3 ～ 8 個のシクロアルキル基、炭素数 1 ～ 4 個のアルコキシ基、アセチルアミノ基などのアシルアミノ基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、フェノキシエチル基などのアリーロキシアルキル基、炭素数 2 ～ 5 個のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ～ 5 個のアシルオキシ基等を挙げることができる。しかも、置換基の範囲はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 6 8 】

R_4 と R_5 が互いに結合して形成する環としては、1, 3 - ジオキソラン環、1, 3 - ジオキサン環等が挙げられる。

R_7 と R_9 が互いに結合して形成する環としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。

R_{10} と R_{11} が互いに結合して形成する環としては、環内に酸素原子を含んでい

てもよい、3-オキソシクロヘキセニル環、3-オキソインデニル環等が挙げられる。

酸分解性基としては、 R_0 として t -ブチル基、 t -アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリル基、3-オキソシクロヘキシル基等を表すものを挙げるができる。

【0069】

上記 R 、 R_0 、 $R_1 \sim R_{11}$ の各々の好ましいものとして以下のものが挙げられる。

R ；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、トリフルオロメチル基、ノナフルオロブチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、トルイル基、メシチル基、フルオロフェニル基、ナフチル基、シクロヘキシル基、樟脳基

R_0 ； t -ブチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-エトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基

R_1 ；メチル基、エチル基、プロピル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基

R_2 ；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンジル基

R_3 ；メチル基、エチル基、プロピル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基

R_4 、 R_5 ；メチル基、エチル基、プロピル基、互いに結合してエチレン基、プロピレン基を形成したもの

R_6 ；水素原子、メチル基、エチル基

【0070】

R₇、R₉；水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、互いに結合してシクロペンチル環、シクロヘキシル環を形成したもの

R₈；メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基

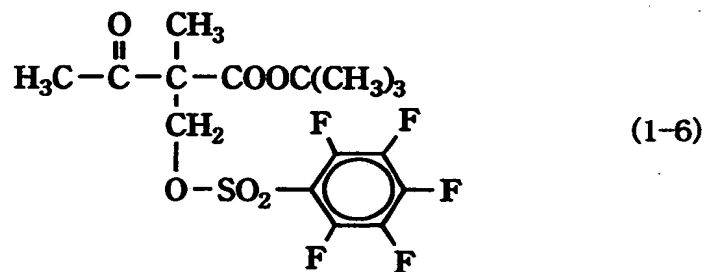
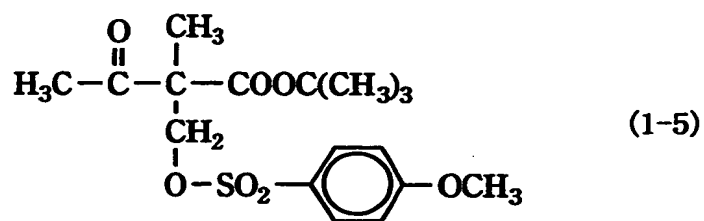
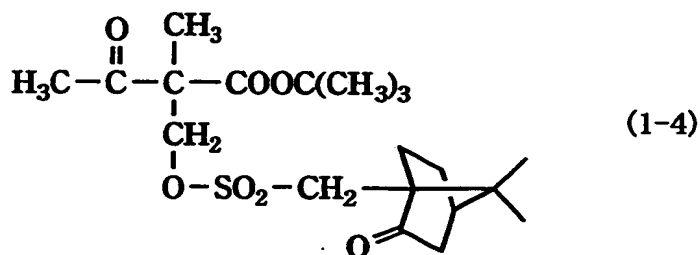
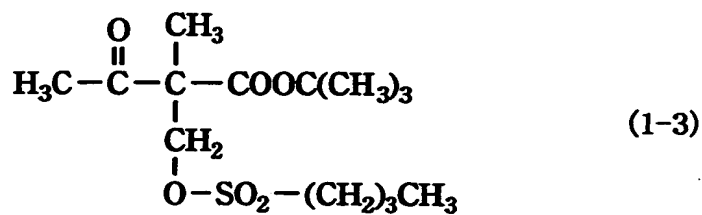
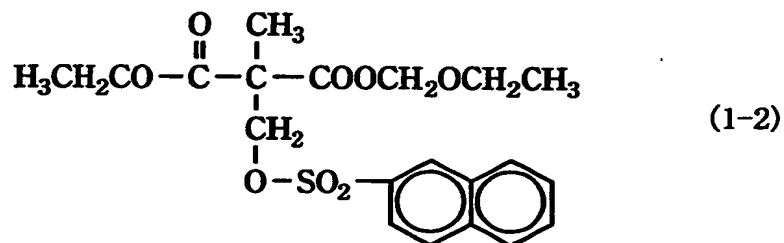
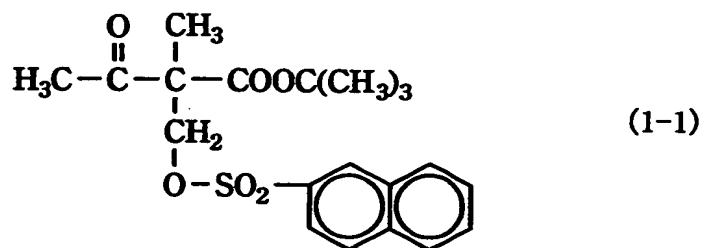
R₁₀；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェノキシ基、ナフトキシ基、ビニロキシ基、メチルビニロキシ基、互いに結合して酸素原子をふくんでよい、3-オキソシクロヘキセニル環、3-オキソインデニル環を形成したもの

R₁₁；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェノキシ基、ナフトキシ基、ビニル基、アリル基、互いに結合して酸素原子をふくんでよい、3-オキソシクロヘキセニル環、3-オキソインデニル環を形成したもの

以下、一般式(1)～(5)で表される化合物の具体例を例示するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

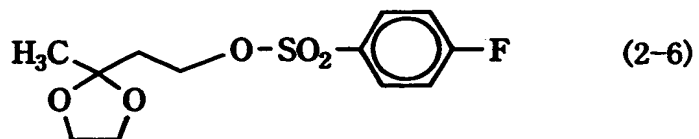
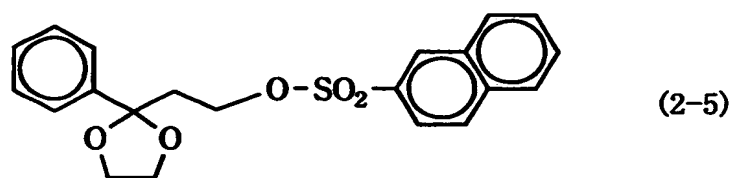
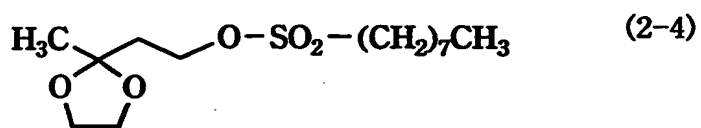
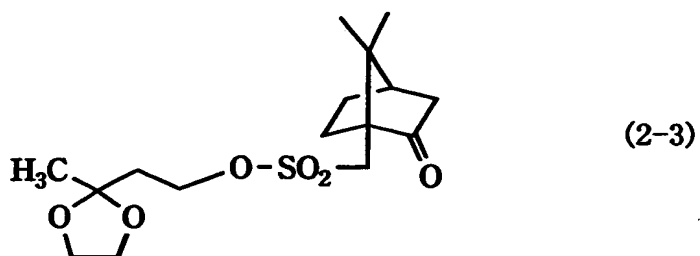
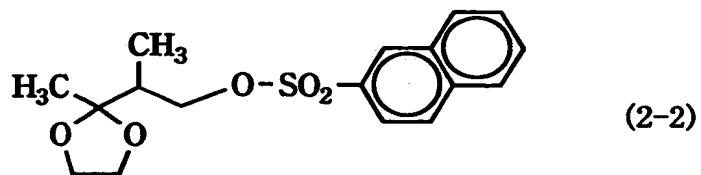
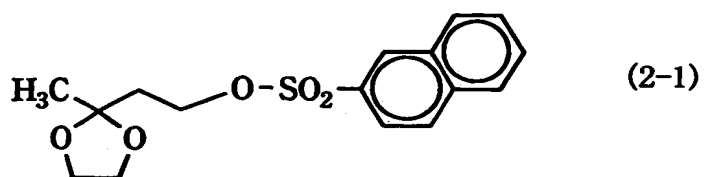
【0071】

【化 3 3】



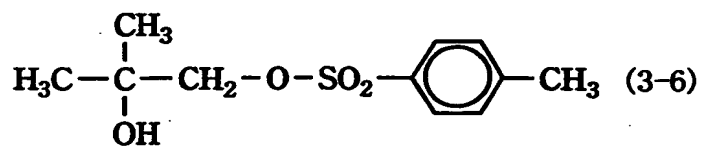
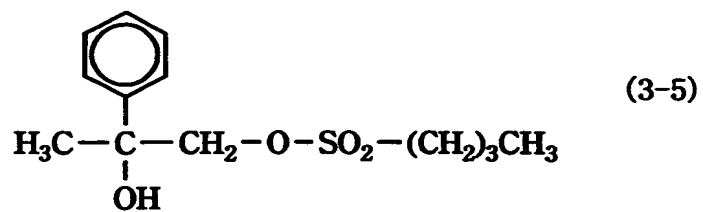
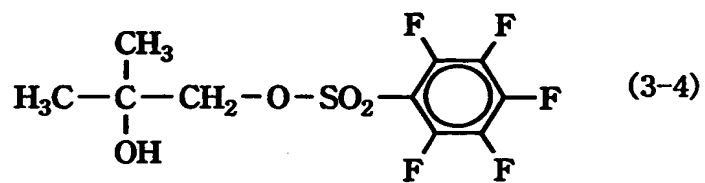
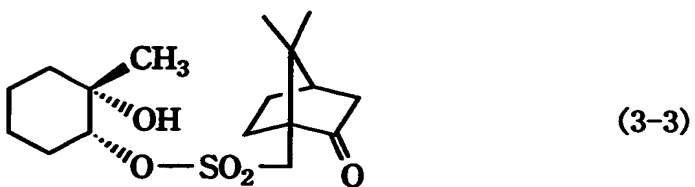
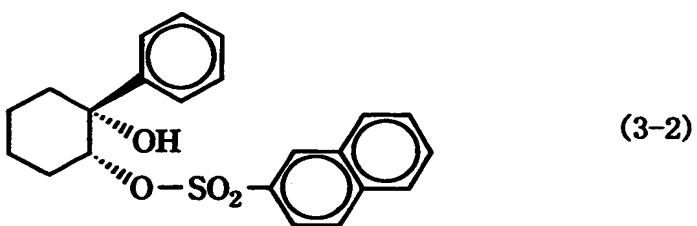
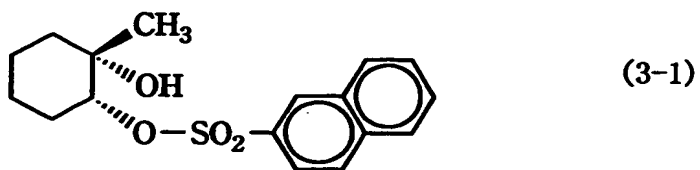
【0 0 7 2】

【化 3 4】



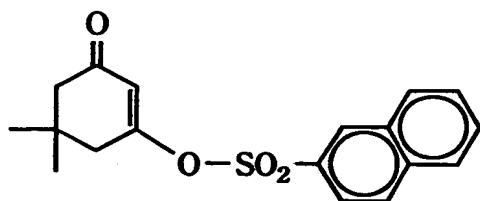
【0 0 7 3】

【化 3 5】

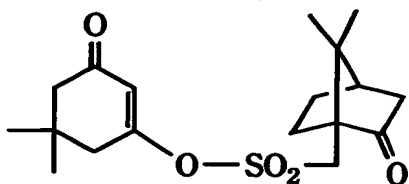


【0 0 7 4】

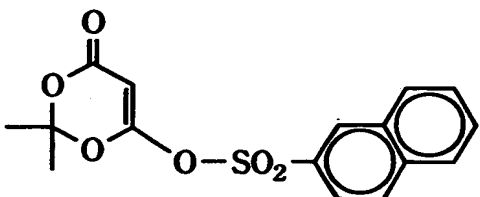
【化 3 6】



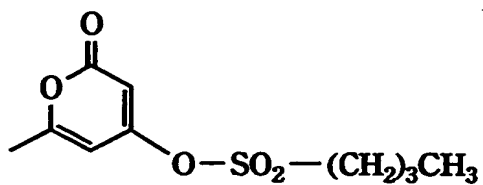
(4-1)



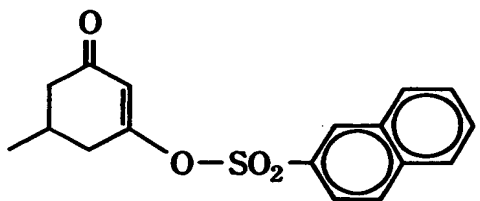
(4-2)



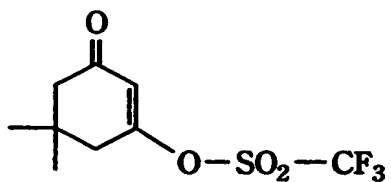
(4-3)



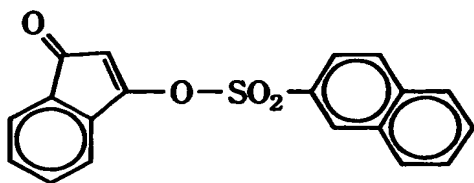
(4-4)



(4-5)



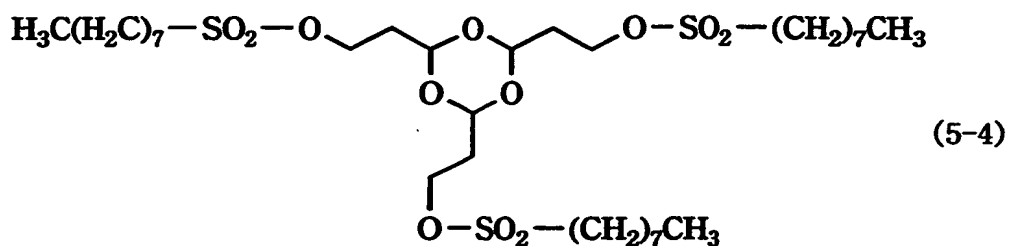
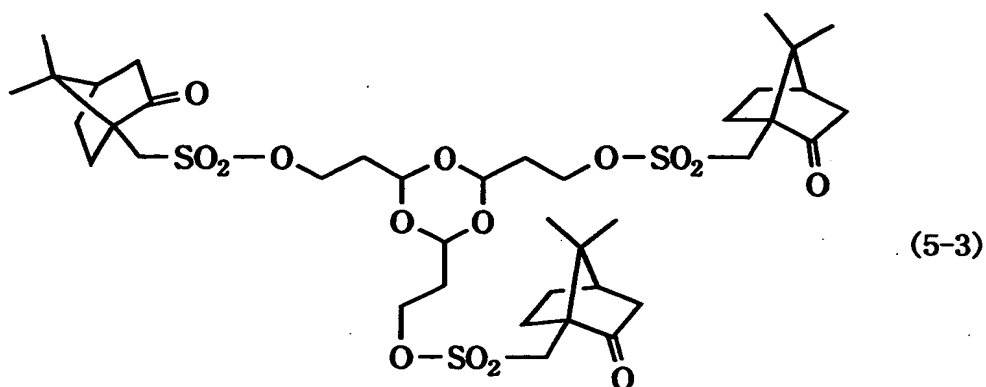
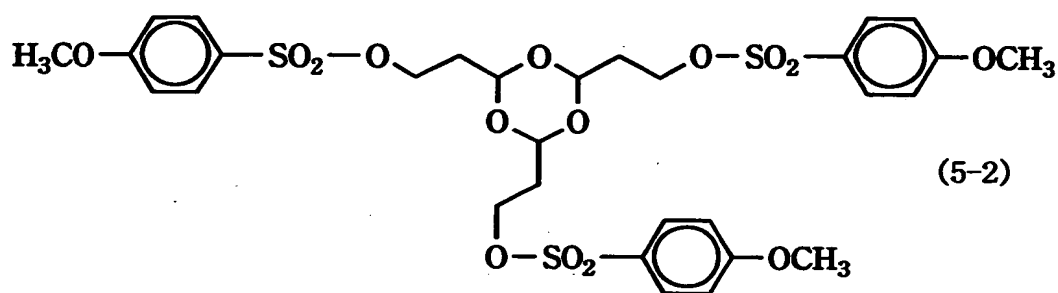
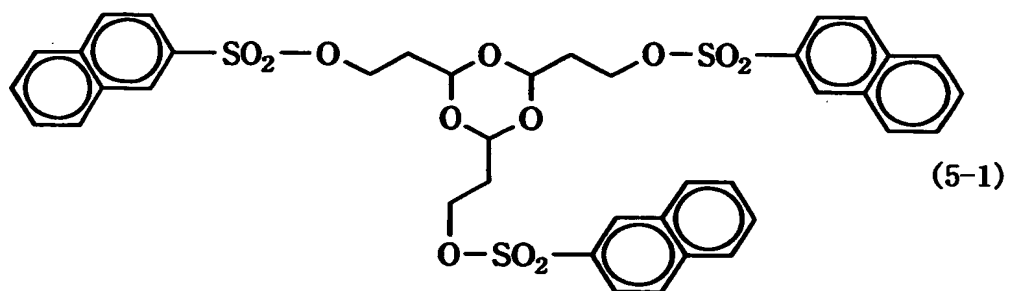
(4-6)



(4-7)

【0 0 7 5】

【化 37】



【0076】

本発明においては、スルホン酸発生化合物として上記一般式（4）で示される化合物が特に好ましい。

本発明において、上記スルホン酸発生物の組成物中の添加量としては、組成物の全固形分に対して、0.01～10重量%が好ましく、より好ましくは0.05～5重量%である。

【0077】

次に(B)上記一般式(Ia)及び一般式(Ib)で表される繰り返し単位のうち少なくとも一つと上記一般式(II)で表される繰り返し単位とを有し、かつ酸の作用により分解する基を有する重合体(以下「本発明に係る樹脂」と略称する)について説明する。

【0078】

上記一般式(Ia)において、 R_1 、 R_2 は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$ 、置換されていてもよい、アルキル基、アルコキシ基あるいは環状炭化水素基、又は上記-Y基を表す。ここで、 R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は上記-Y基を表す。 R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

上記-Y基において、 $R_{21} \sim R_{30}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、a、bは1又は2を表す。

Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$ 又は $-\text{NH}\text{SO}_2\text{NH}-$ を表す。

Aは、単結合又は2価の連結基を表す。

【0079】

式(Ib)において、 Z_2 は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}_3)-$ を表す。ここで R_3 は、水素原子、水酸基又は $-\text{OSO}_2-\text{R}_4$ を表す。 R_4 は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。

【0080】

上記 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 $R_{21} \sim R_{30}$ におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル

基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

上記 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 における環状炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基等を挙げることができる。

上記 R_1 、 R_2 におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。

上記 R_4 におけるハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。上記 R_4 におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

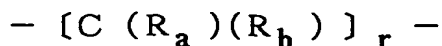
【0081】

上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0082】

上記一般式(Ia)及び(Ib)におけるAの2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりの群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

上記Aにおけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



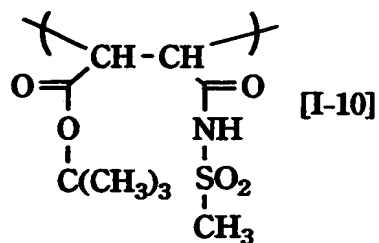
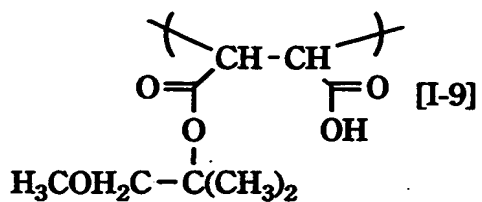
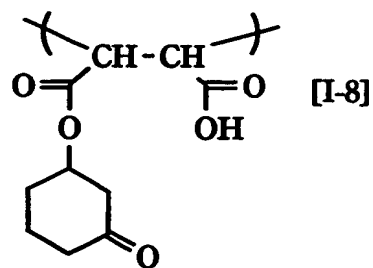
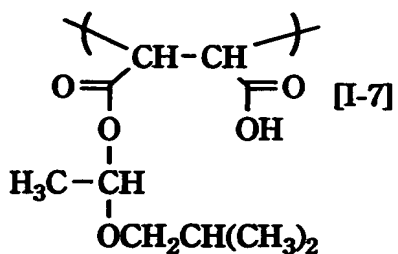
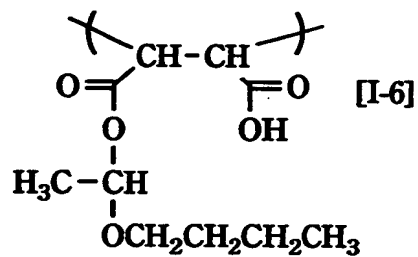
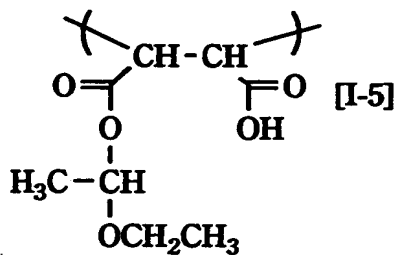
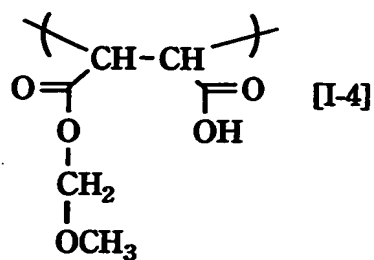
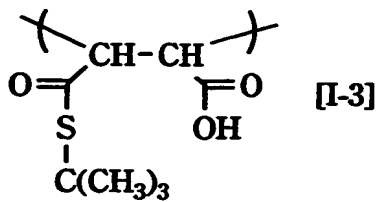
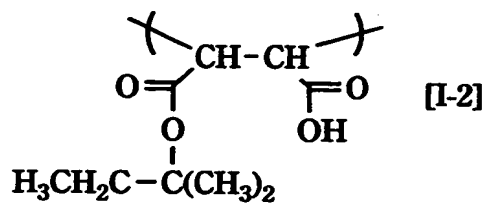
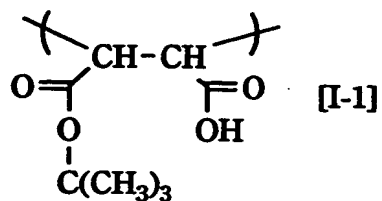
式中、 R_a 、 R_b は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。r は1～10の整数を表す。

【0083】

上記一般式 (I a) で表される繰り返し単位的具体例として次の [I-1] ～ [I-65] が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

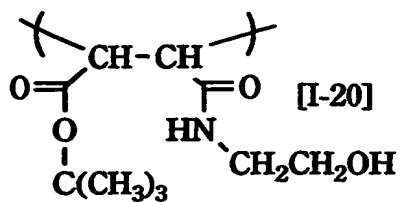
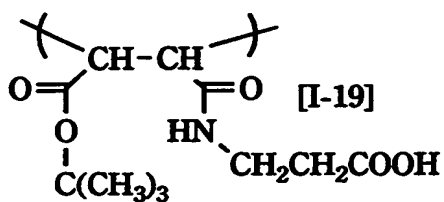
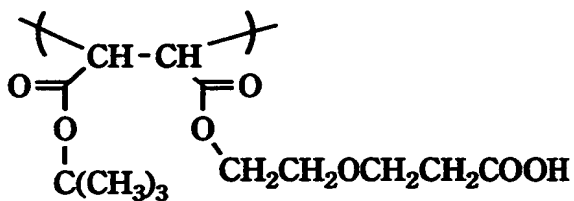
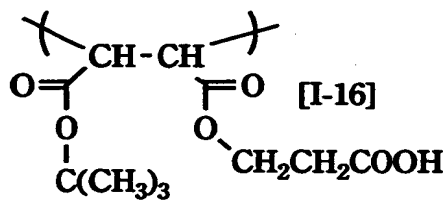
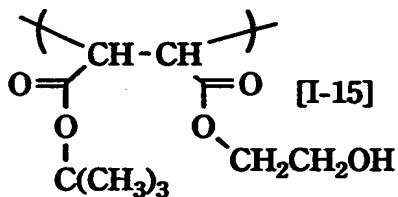
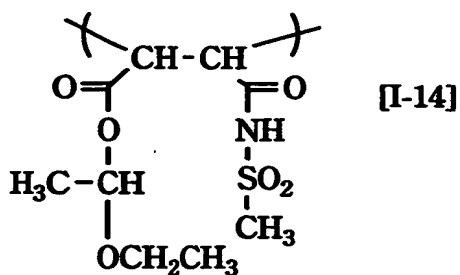
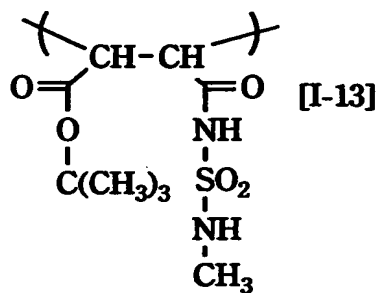
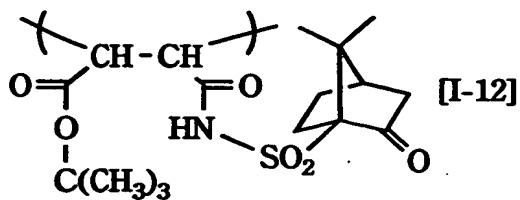
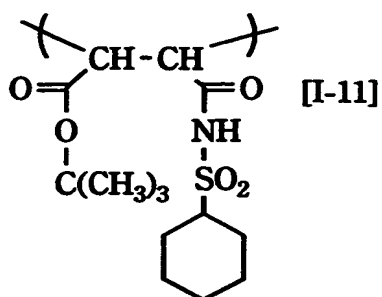
【0084】

【化 38】



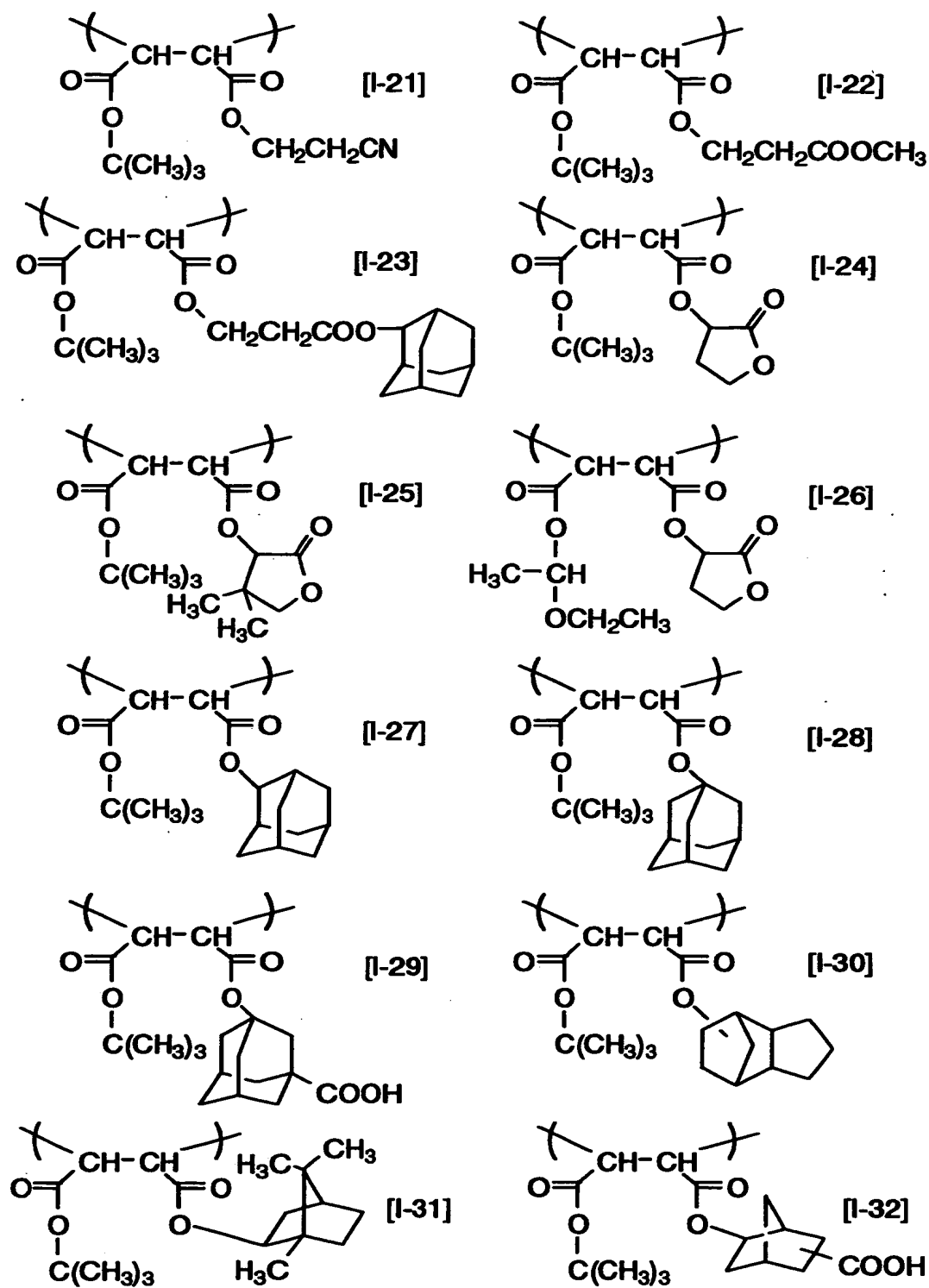
【0085】

【化 3 9】



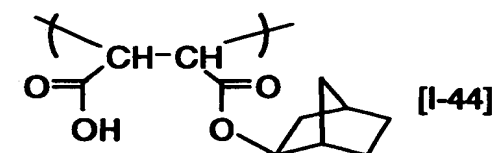
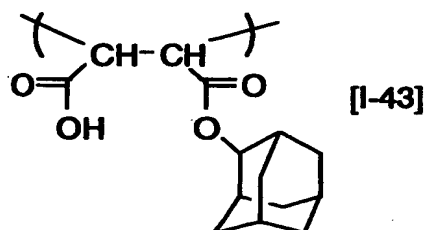
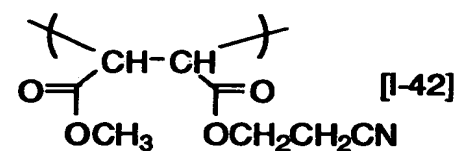
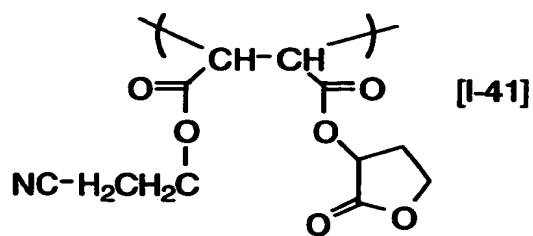
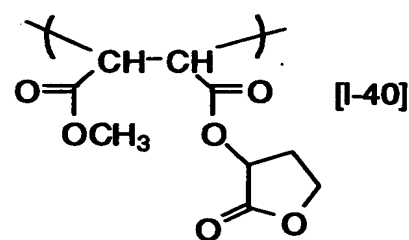
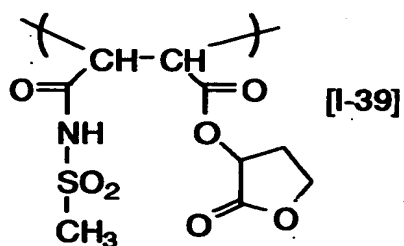
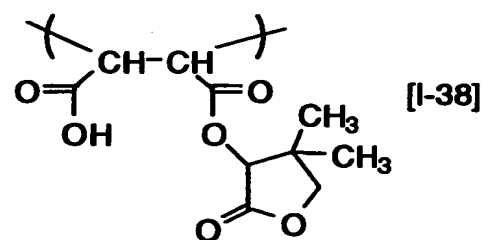
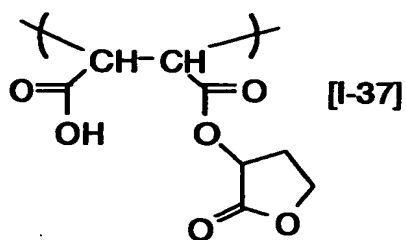
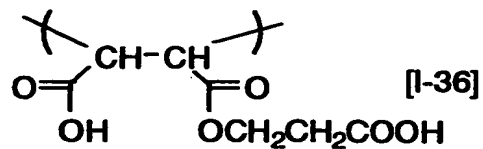
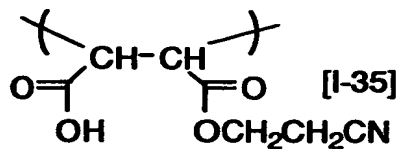
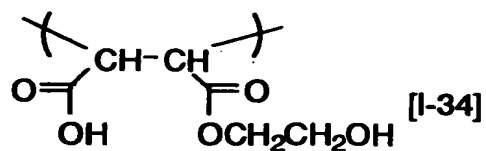
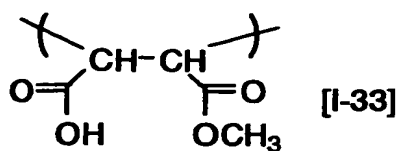
【0086】

【化 40】



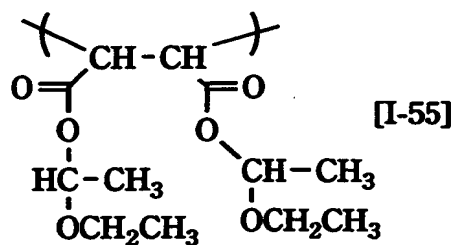
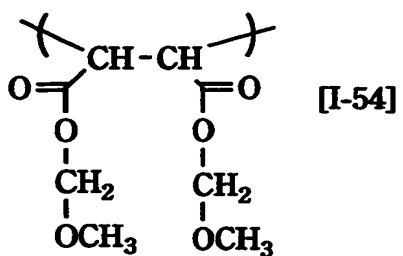
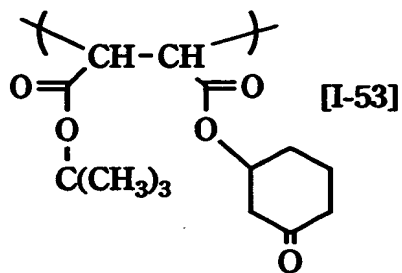
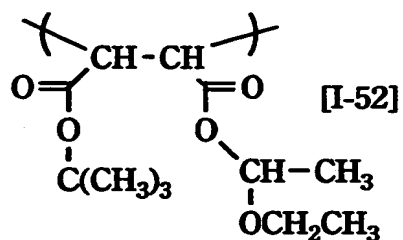
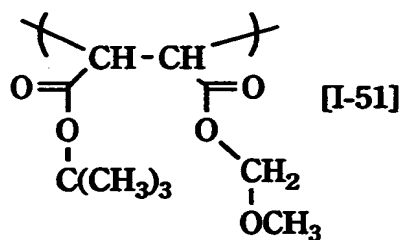
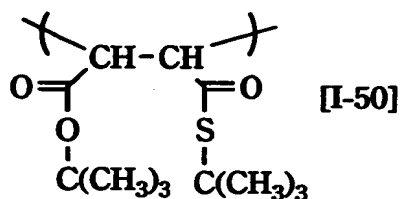
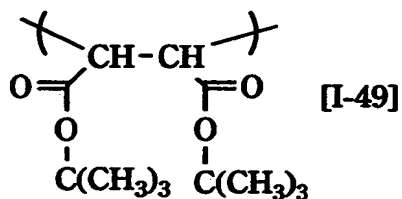
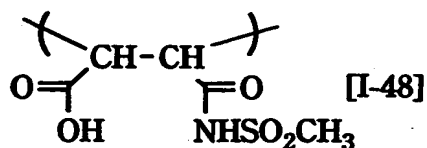
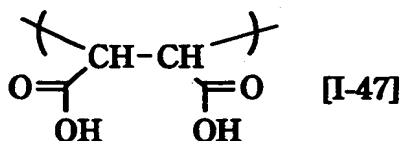
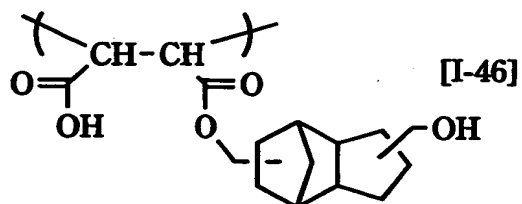
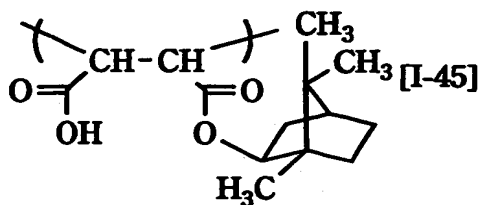
【0087】

【化 4 1】



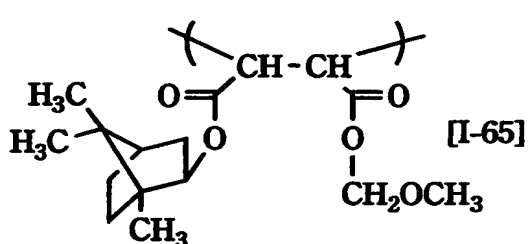
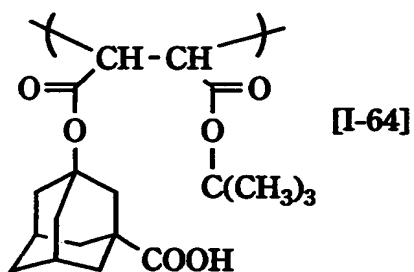
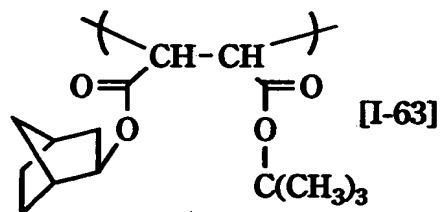
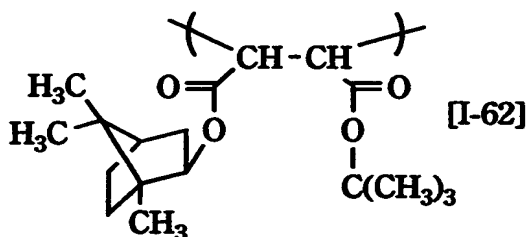
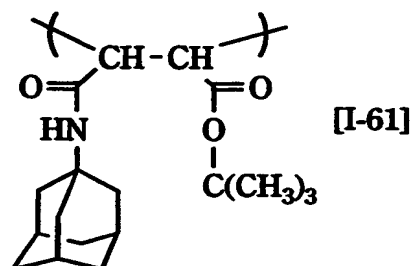
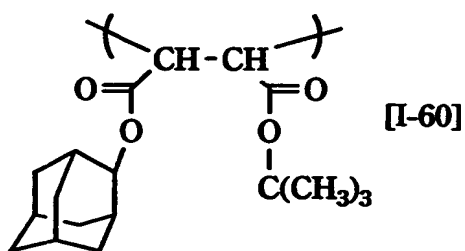
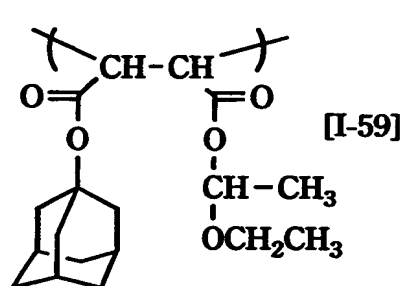
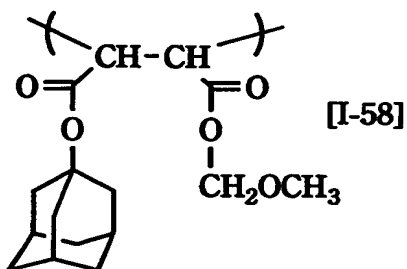
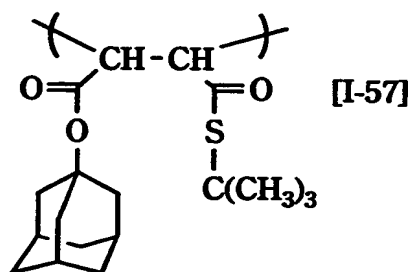
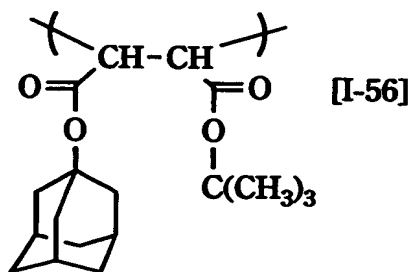
【 0 0 8 8 】

【化 4 2】



【0089】

【化 4 3】



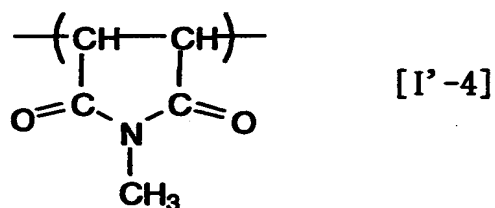
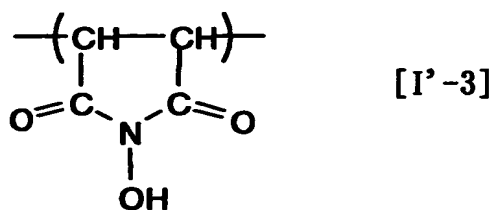
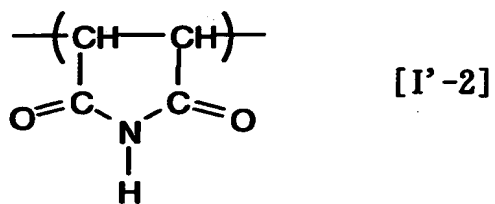
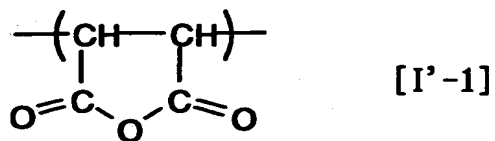
【0090】

上記一般式 (I b) で表される繰り返し単位 of 具体例として次の [I'-1]

～ [I' - 7] が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

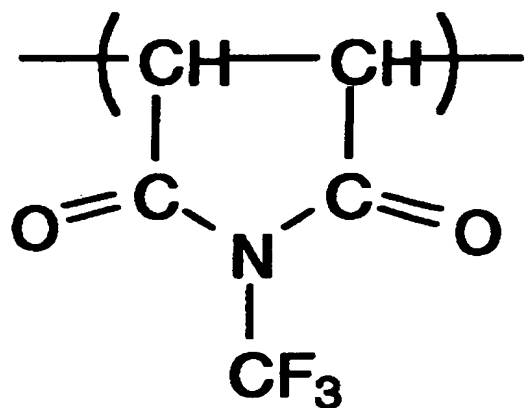
【 0 0 9 1 】

【化 4 4】

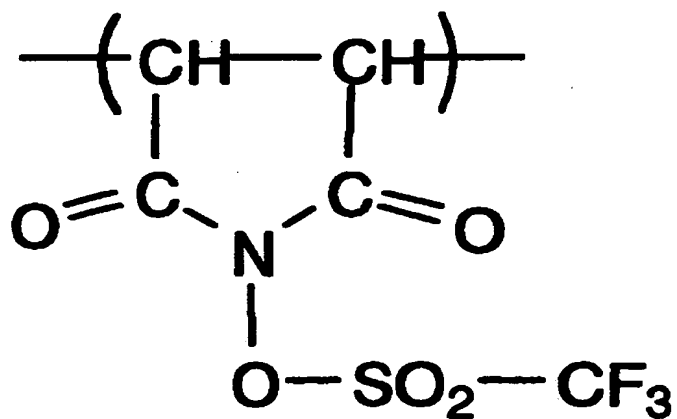


【 0 0 9 2 】

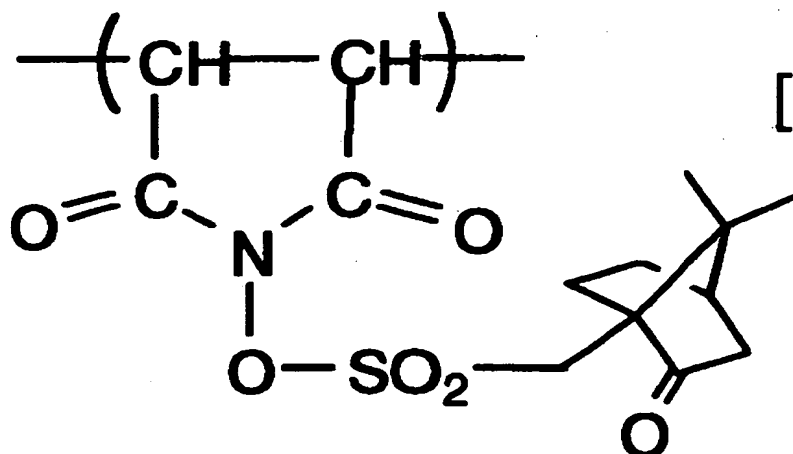
【化 4 5】



[I' -5]



[I' -6]



[I' -7]

【0093】

上記一般式 (II) において、 R_{11} 、 R_{12} は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 Z_1 は、結合した2つの炭素原子 (C-C) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0094】

上記 R_{11} 、 R_{12} におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

上記 R_{11} 、 R_{12} におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。

【0095】

上記 R_{11} 、 R_{12} のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

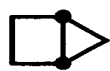
【0096】

上記 Z_1 の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。

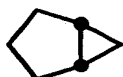
形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すもの等が挙げられる。

【0097】

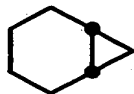
【化 4 6】



(1)



(2)



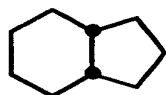
(3)



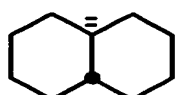
(4)



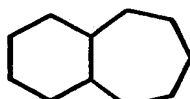
(5)



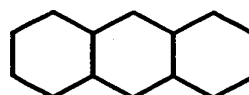
(6)



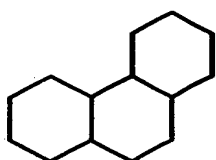
(7)



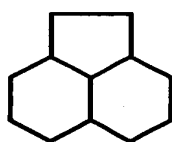
(8)



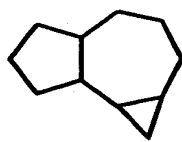
(9)



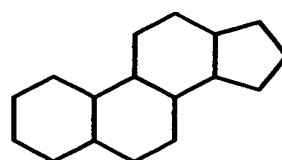
(10)



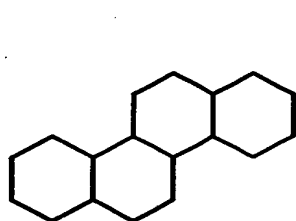
(11)



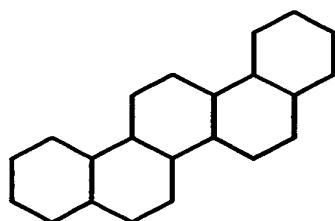
(12)



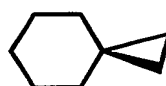
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



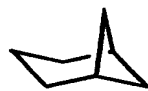
(18)



(19)



(20)



(21)



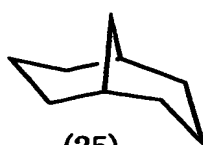
(22)



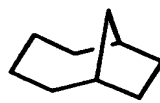
(23)



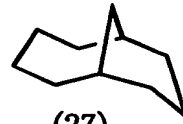
(24)



(25)



(26)



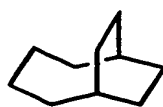
(27)

【 0 0 9 8 】

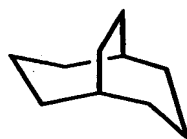
【化 4 7】



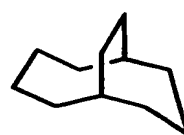
(28)



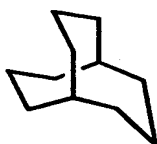
(29)



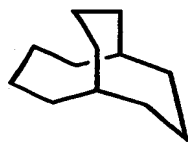
(30)



(31)



(32)



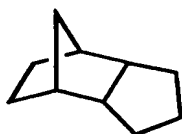
(33)



(34)



(35)



(36)



(37)



(38)



(39)



(40)



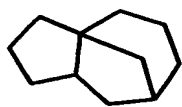
(41)



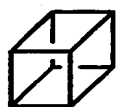
(42)



(43)



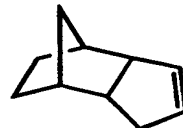
(44)



(45)



(46)



(47)

【0 0 9 9】

好ましい有橋式の脂環式炭化水素の骨格としては、上記構造のうち、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47)が挙げられる。

【0 1 0 0】

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基

としては、上記一般式 (II-A) あるいは (II-B) 中の $R_{13} \sim R_{16}$ を挙げる
ことができる。

上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式 (II-A) あるいは (II-B) で表される繰り返し単位が更に好ましい。

上記一般式 (II-A) あるいは (II-B) において、 $R_{13} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ (R_5 は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は上記一般式 (I) におけると同様の $-Y$ 基を表す)、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_{17}$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。 n は 0 又は 1 を表す。 X は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ 又は $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ を表す。 R_{17} は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$ (R_5 、 R_6 は前記と同義である) 又は上記一般式 (I a) の $-Y$ 基を表す。 A は、単結合または 2 価の連結基を表す。

【0101】

本発明に係わる樹脂において、酸分解性基は、上記 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_2$ に含まれてもよいし、一般式 (II) の Z_1 の置換基として含まれてもよい。

酸分解性基の構造としては、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-\text{R}_0$ で表される。

式中、 R_0 としては、 t -ブチル基、 t -アミル基等の 3 級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の 1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキシシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基、2-(γ -ブチロラクトニルオキシカルボニル)-2-プロピル基等を挙げるができる。 X_1 は、上記 X と同義である。

【0102】

上記 $R_{13} \sim R_{16}$ におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素

原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0103】

上記 $R_{13} \sim R_{16}$ におけるアルキル基としては、炭素数 1 ～ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ～ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。

【0104】

上記 $R_{13} \sim R_{16}$ における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

上記 $R_{13} \sim R_{16}$ のうち少なくとも 2 つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数 5 ～ 12 の環が挙げられる。

【0105】

上記 R_{17} におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ～ 4 個のものを挙げることができる。

【0106】

上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ～ 4 個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0107】

上記Aの2価の連結基としては、上記一般式(I a)におけるAの2価の連結基と同様に、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

上記Aにおけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、上記一般式(I a)におけるAの2価の連結基のものと同様のものが挙げられる。

【0108】

本発明に係る樹脂においては、酸の作用により分解する基は、一般式(I a)で表される繰返し単位、一般式(I b)で表される繰返し単位、一般式(II)で表される繰返し単位、及び後記共重合成分の繰返し単位のうち少なくとも1種の繰返し単位に含有することができる。

【0109】

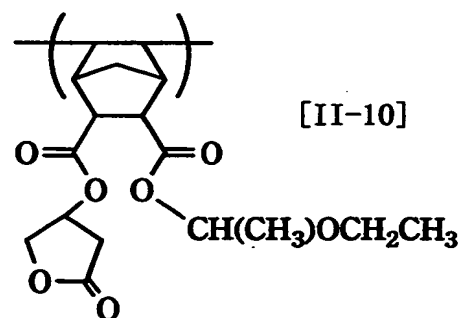
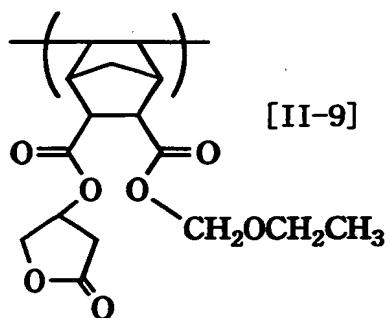
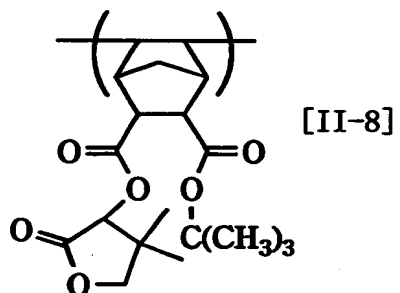
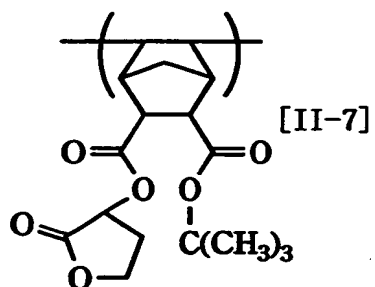
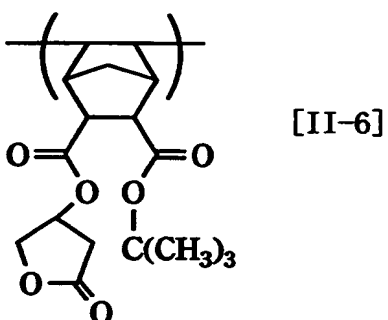
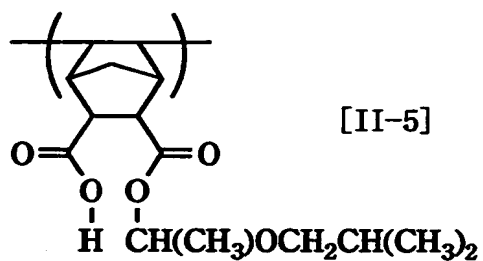
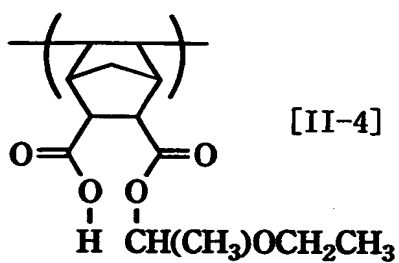
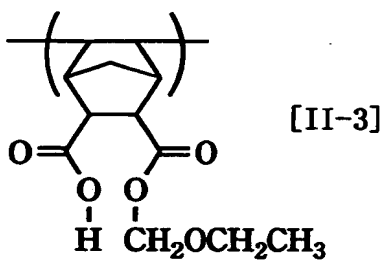
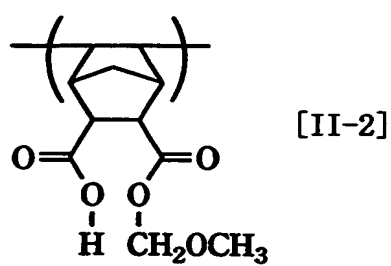
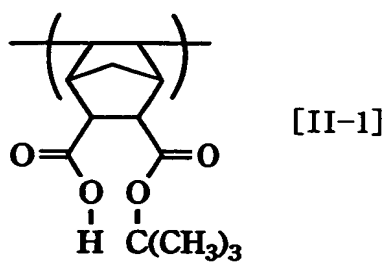
上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)における $R_{13} \sim R_{16}$ の各種置換基は、上記一般式(II)における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団Zの置換基ともなるものである。

【0110】

上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)で表される繰返し単位の実例として次の[II-1]～[II-166]が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0111】

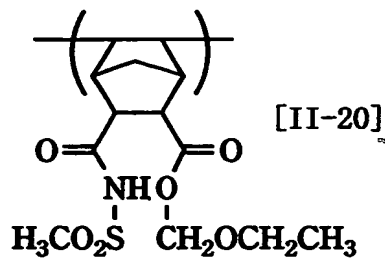
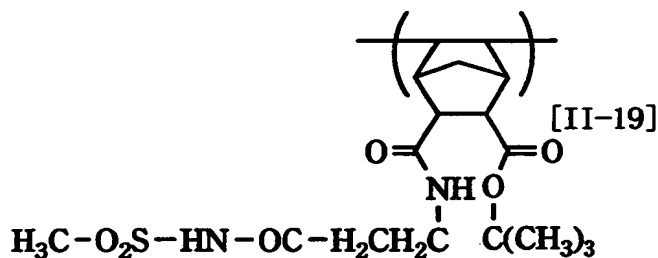
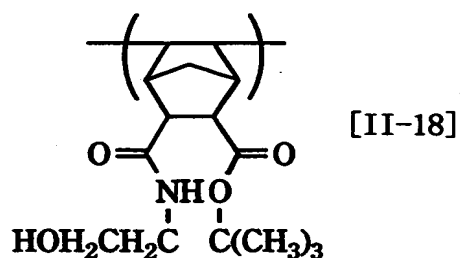
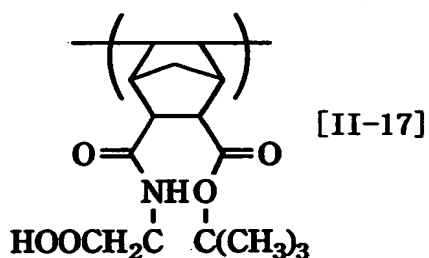
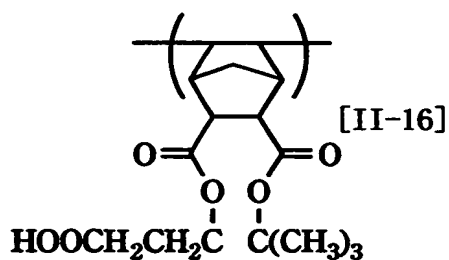
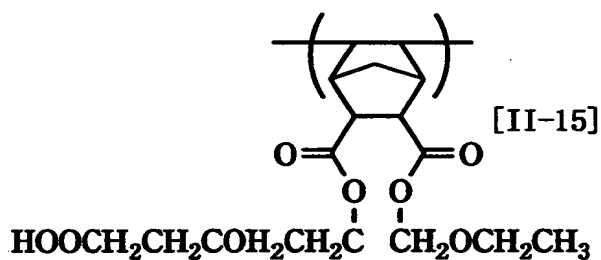
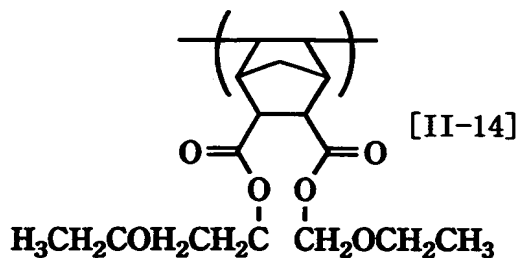
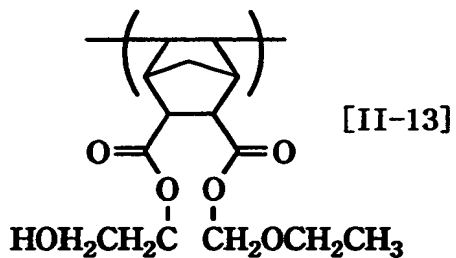
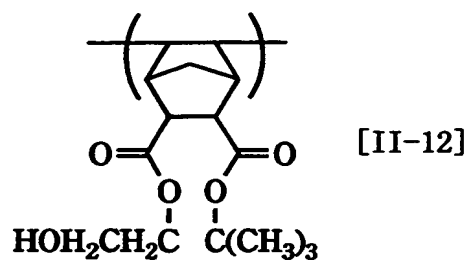
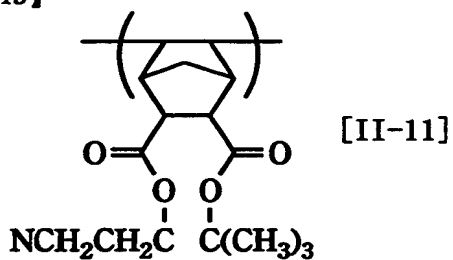
【化 4 8】



【0 1 1 2】

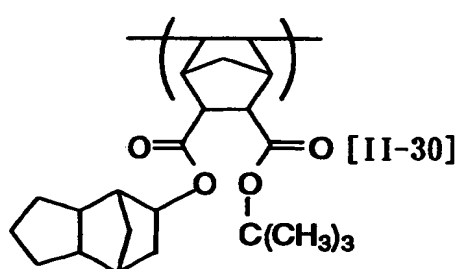
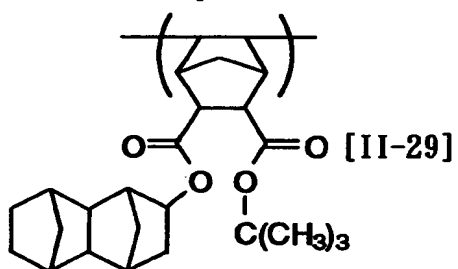
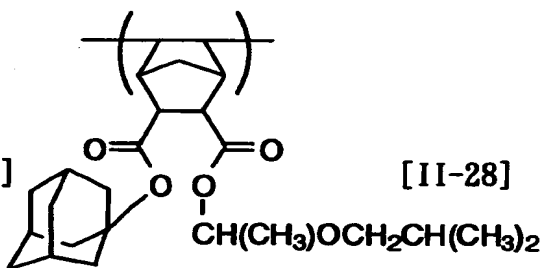
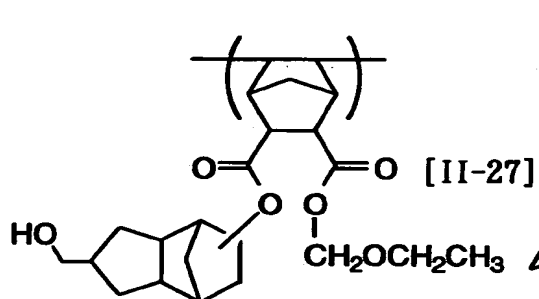
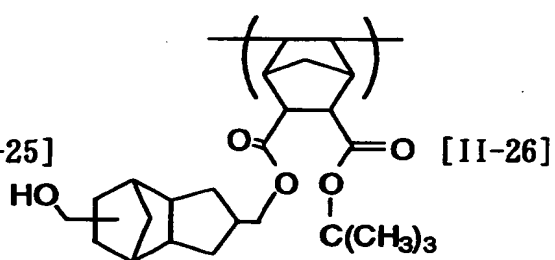
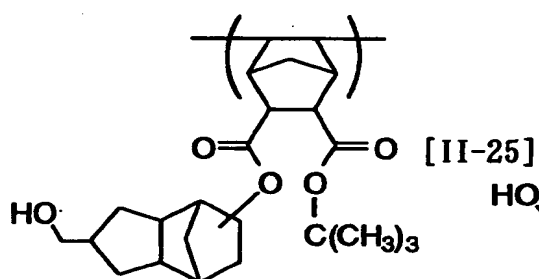
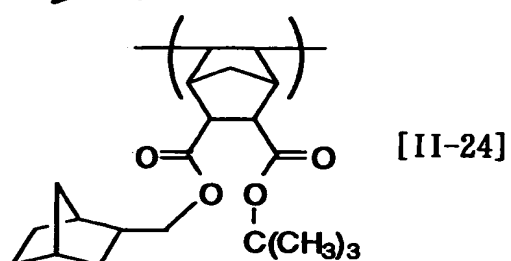
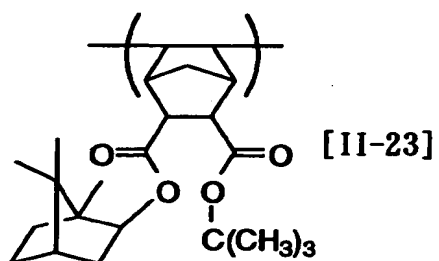
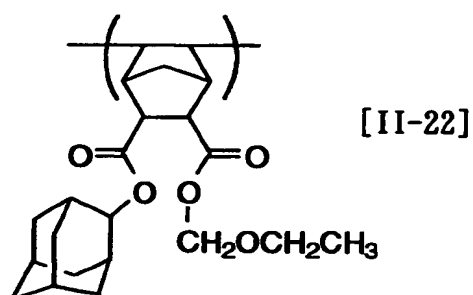
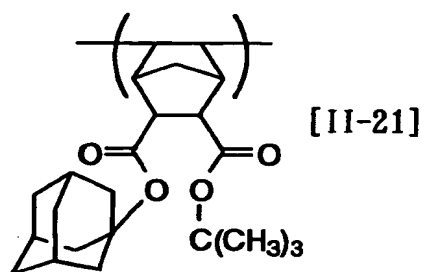
【化 4 9】

【化 4 9】



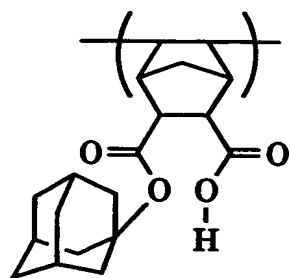
【0 1 1 3】

【化 5 0】

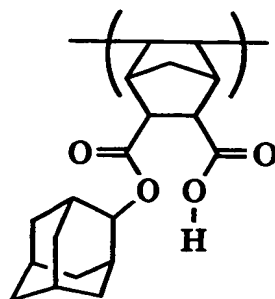


【0 1 1 4】

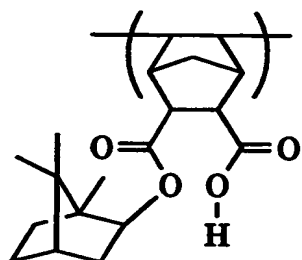
【化 51】



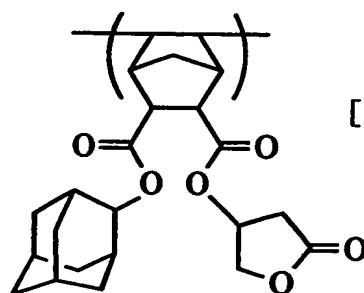
[II-31]



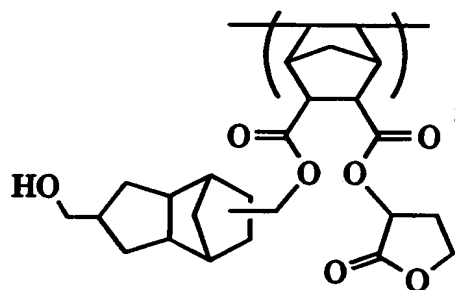
[II-32]



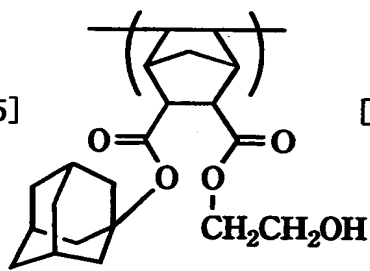
[II-33]



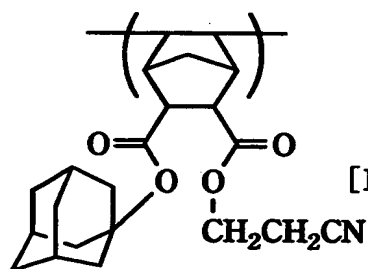
[II-34]



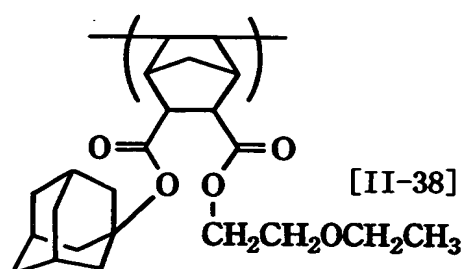
[II-35]



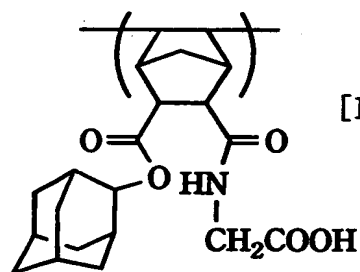
[II-36]



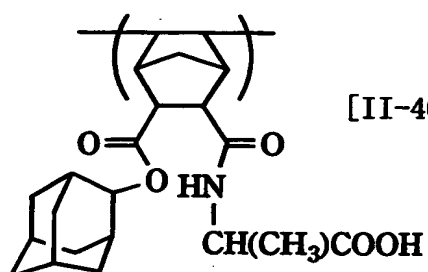
[II-37]



[II-38]



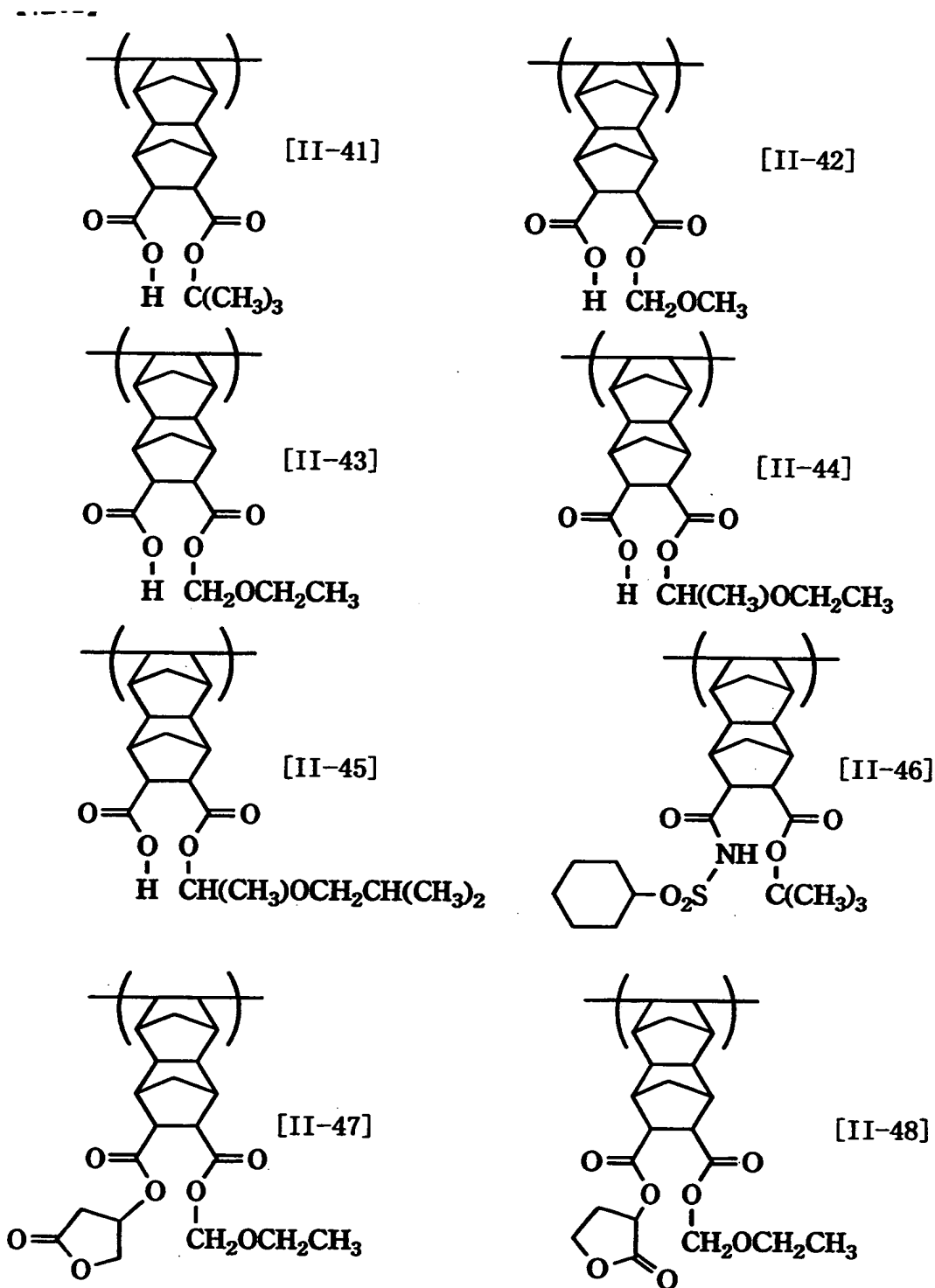
[II-39]



[II-40]

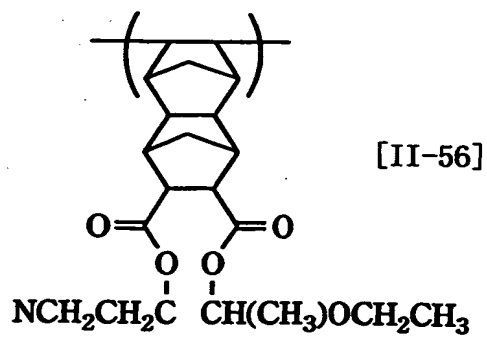
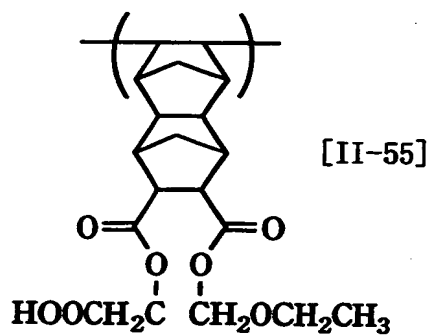
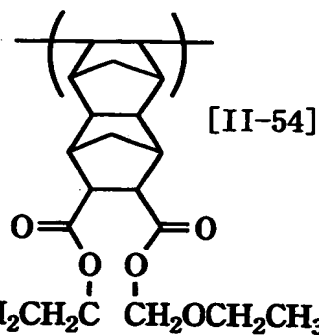
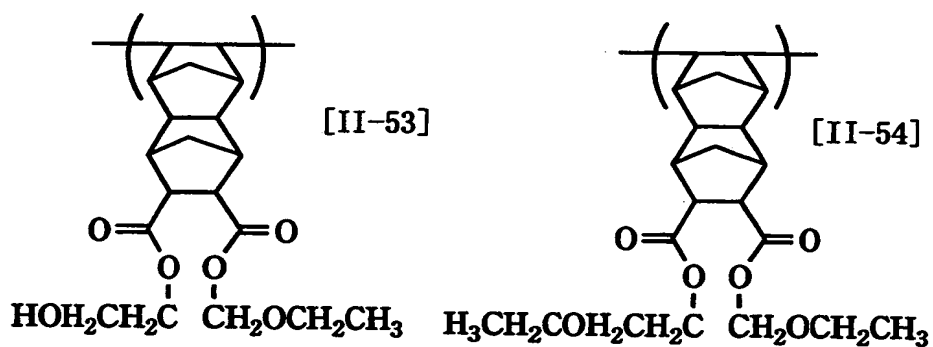
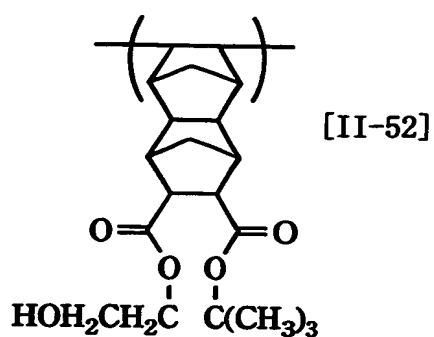
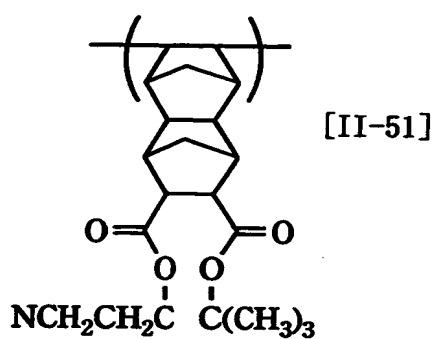
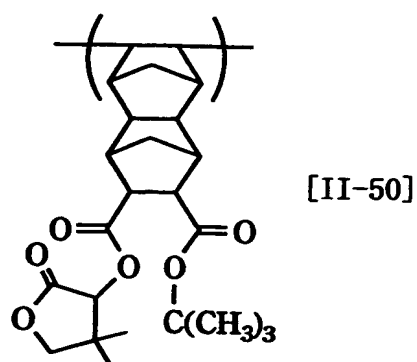
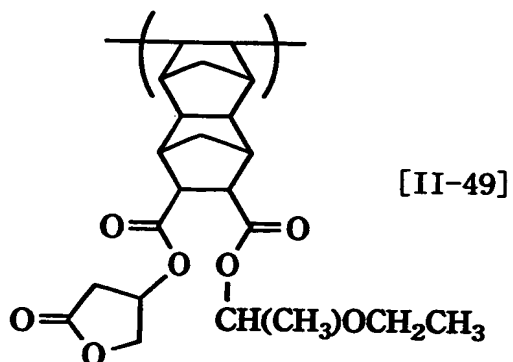
【0115】

【化 5 2】



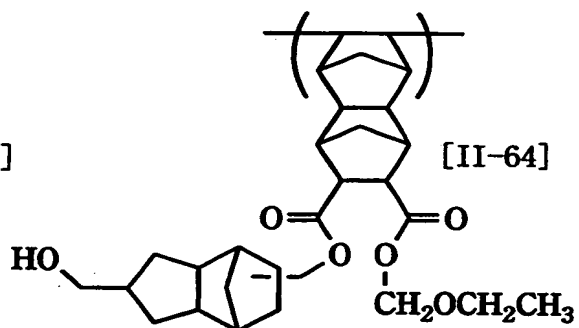
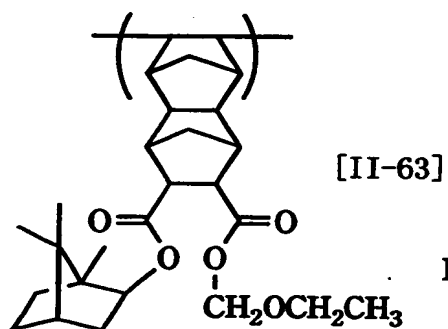
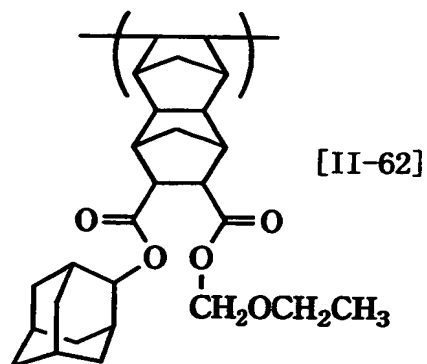
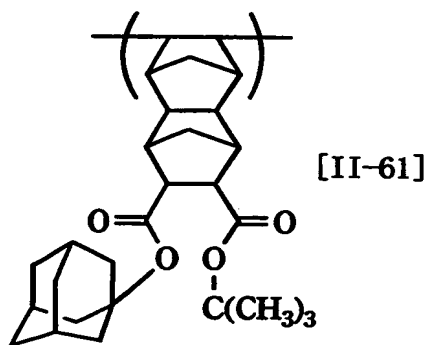
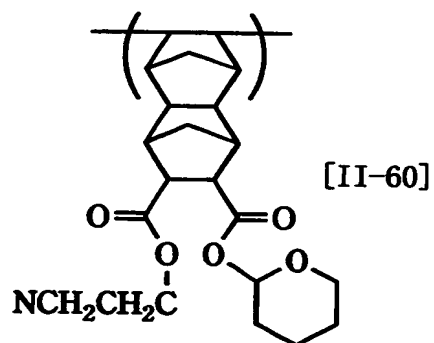
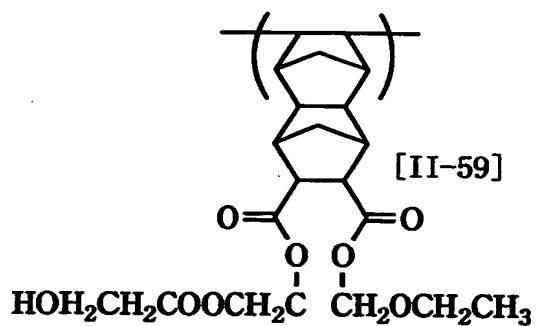
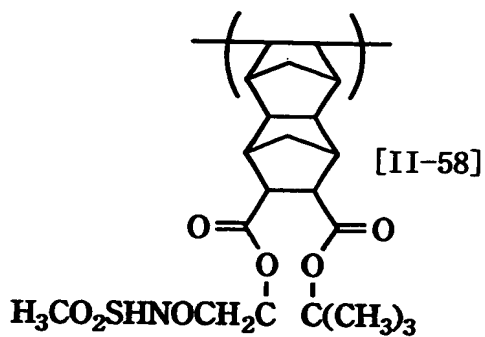
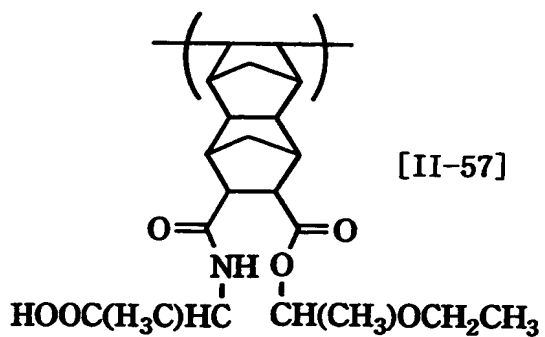
【0 1 1 6】

【化 53】



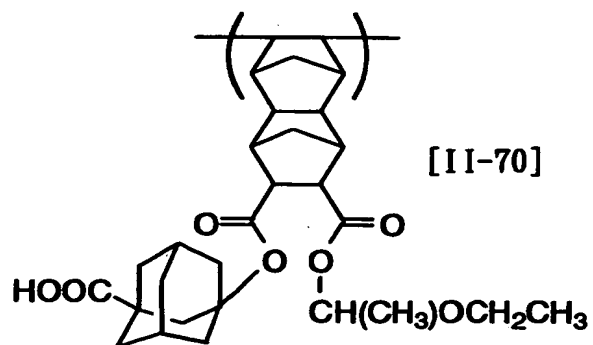
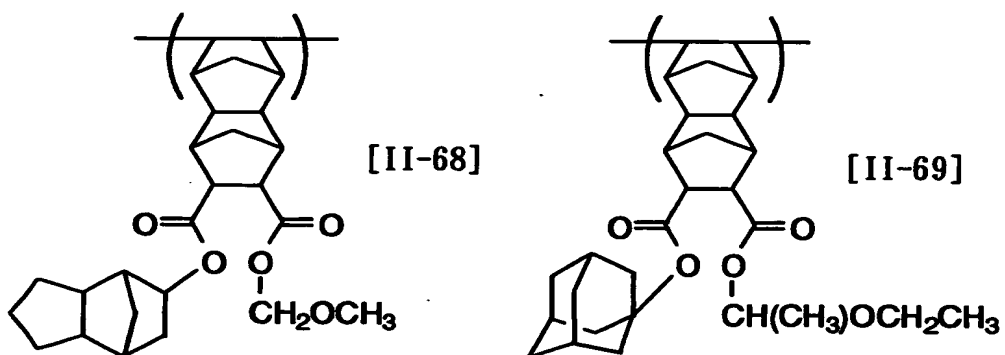
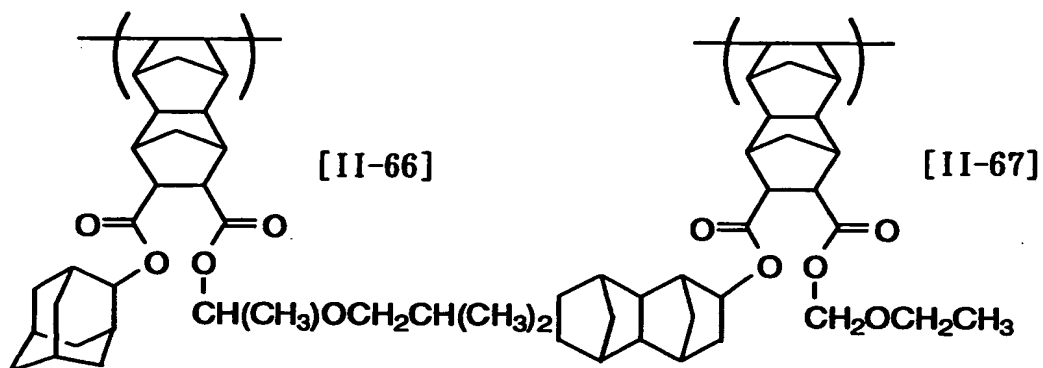
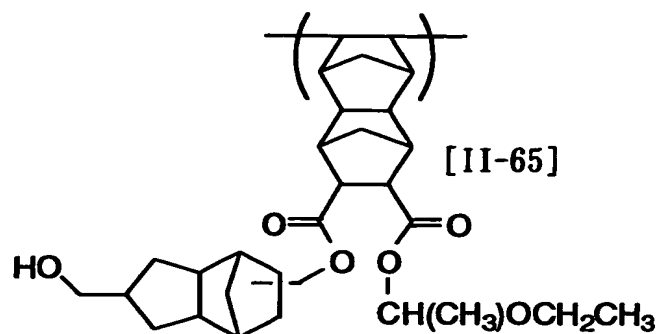
【0117】

【化 5 4】



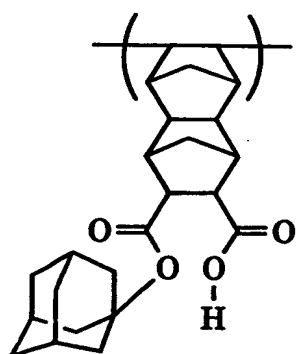
【 0 1 1 8】

【化 5 5】

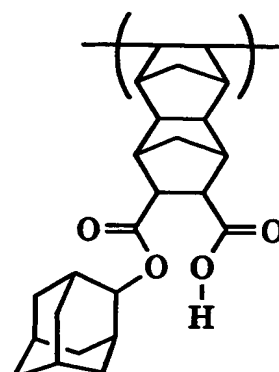


【0 1 1 9】

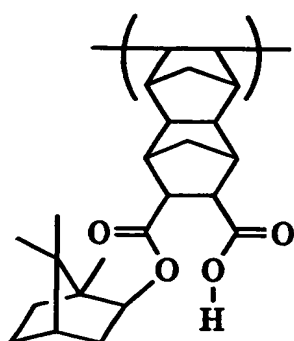
【化 5 6】



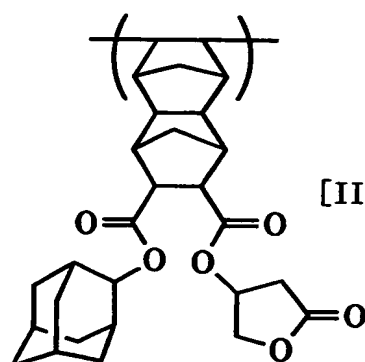
[II-71]



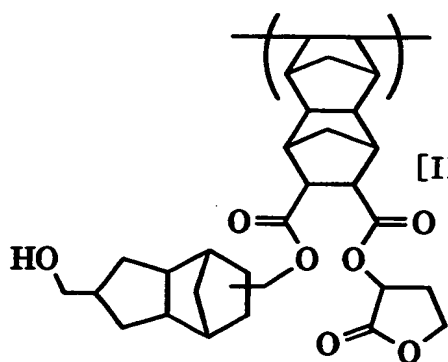
[II-72]



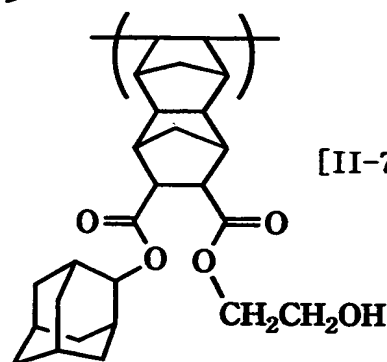
[II-73]



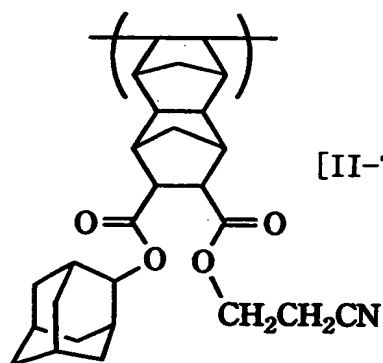
[II-74]



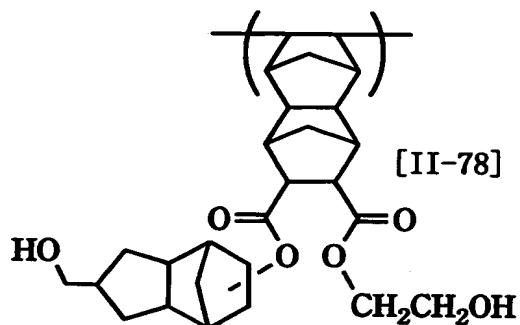
[II-75]



[II-76]



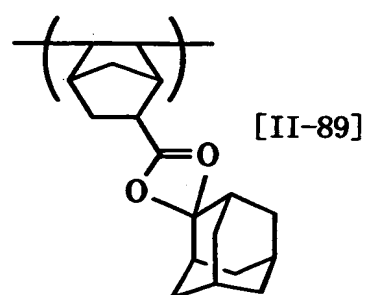
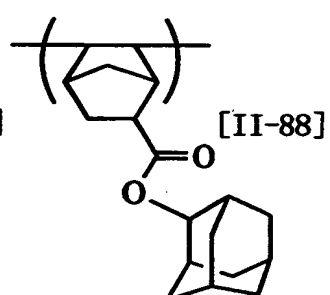
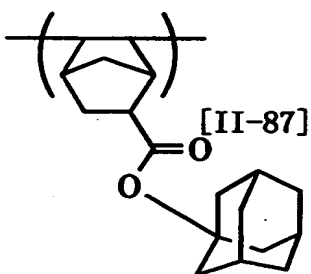
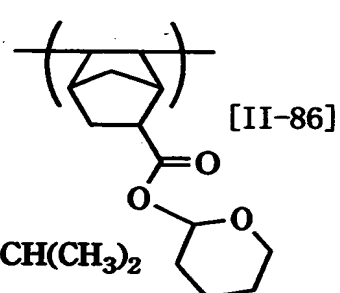
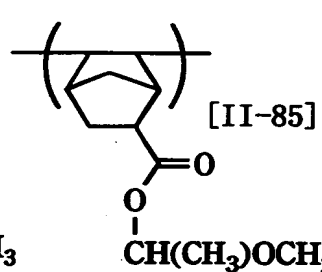
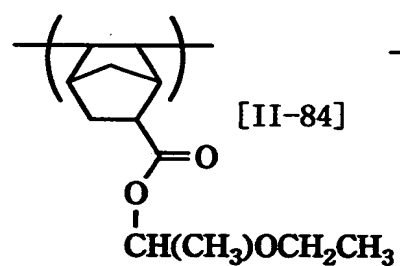
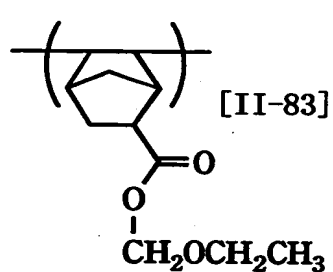
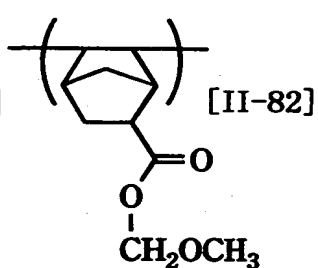
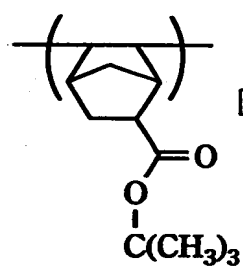
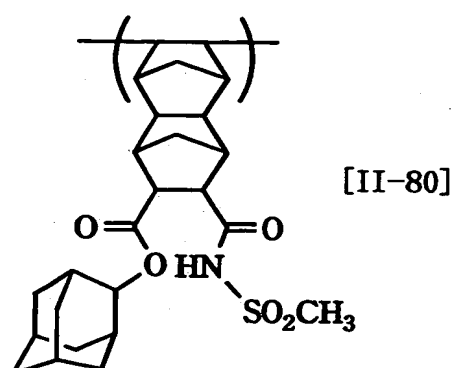
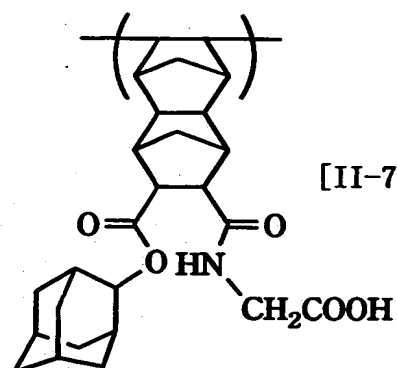
[II-77]



[II-78]

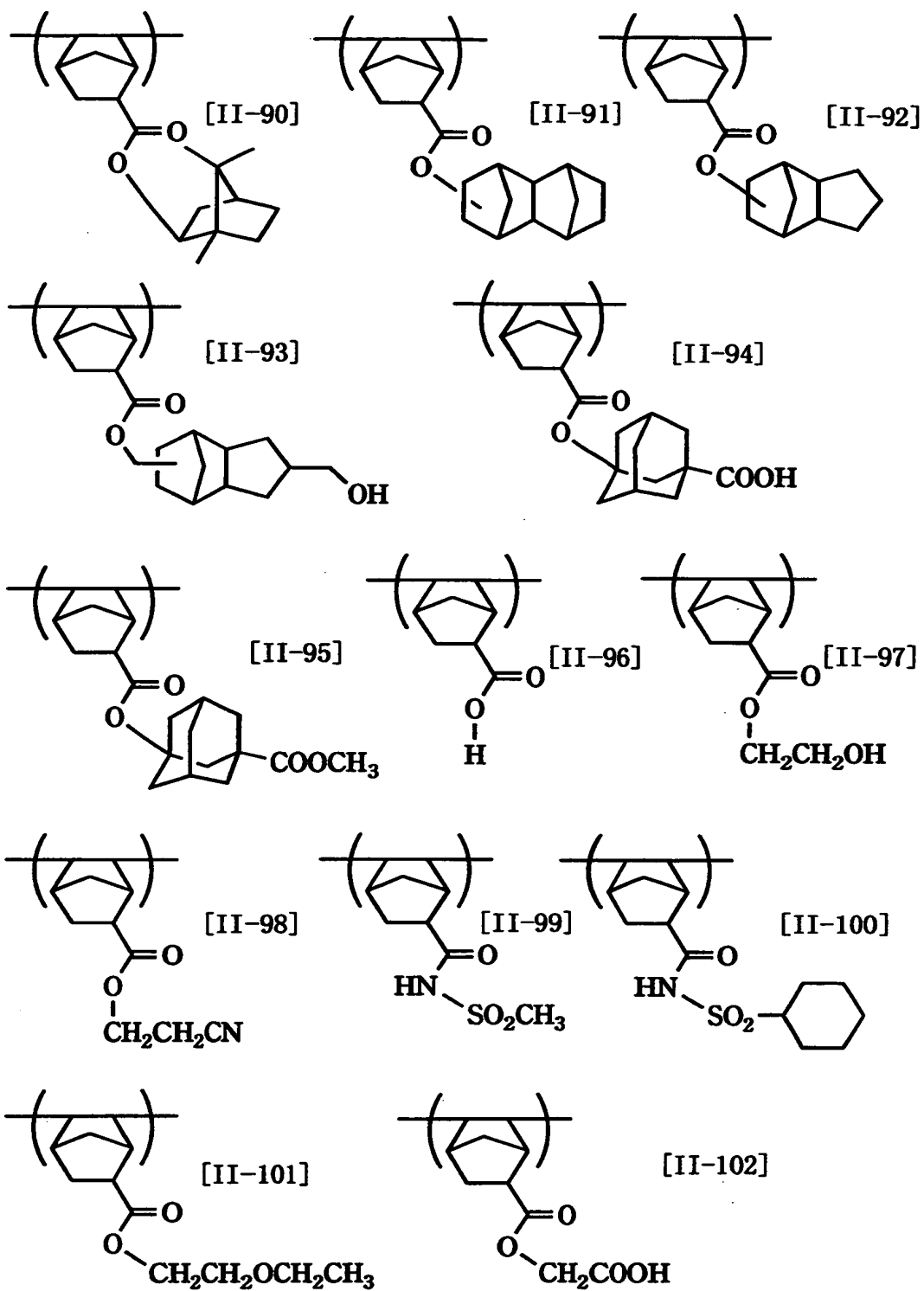
【 0 1 2 0 】

【化 57】



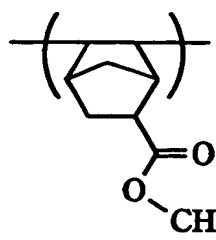
【0121】

【化 58】

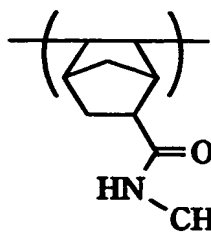


【0122】

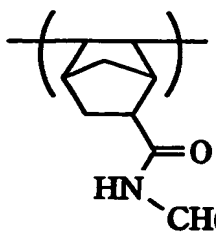
【化 5 9】



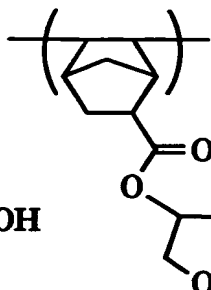
[II-103]



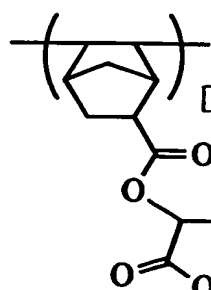
[II-104]



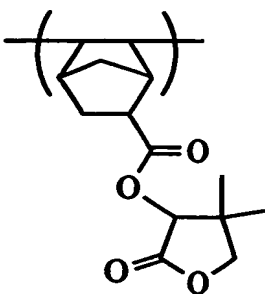
[II-105]



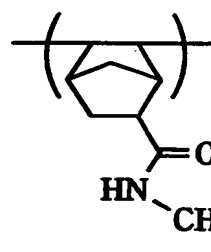
[II-106]



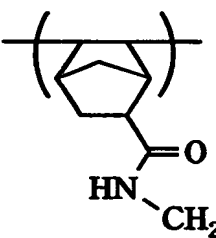
[II-107]



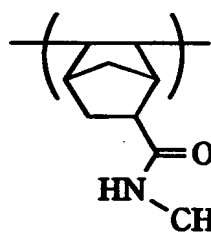
[II-108]



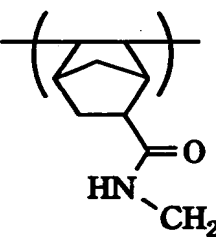
[II-109]



[II-110]



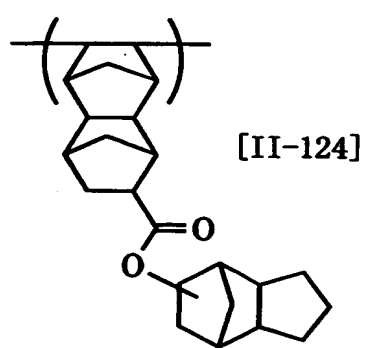
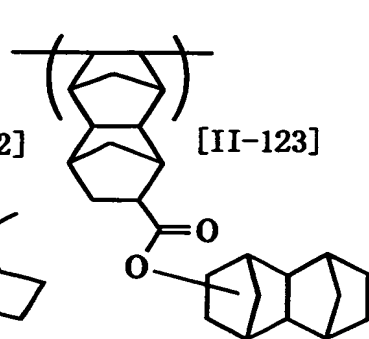
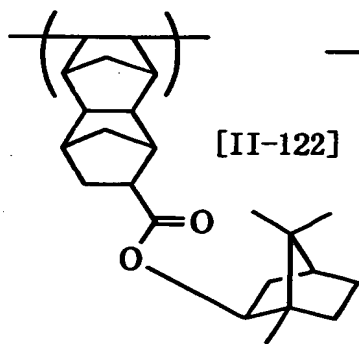
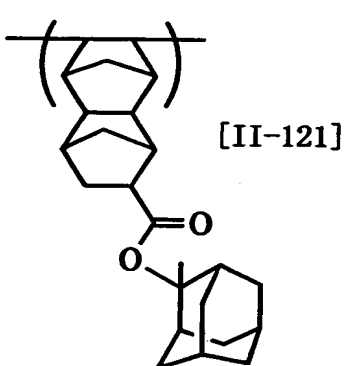
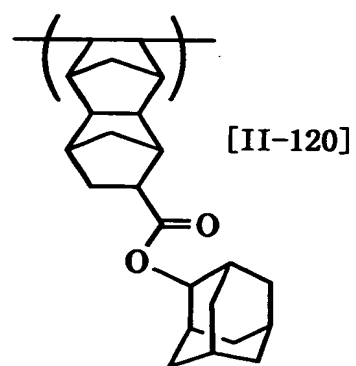
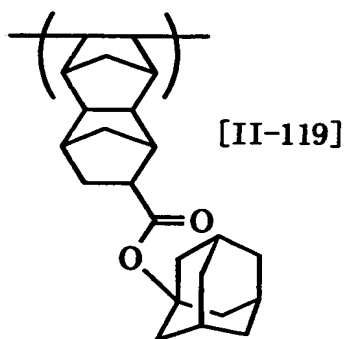
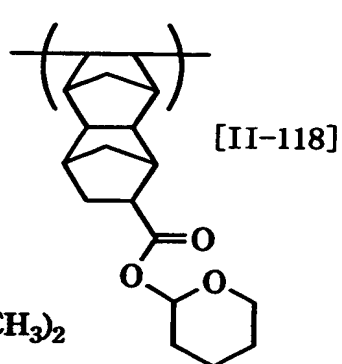
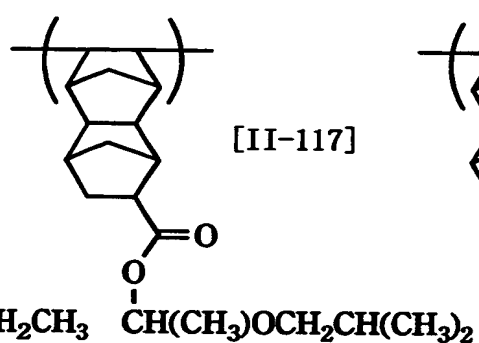
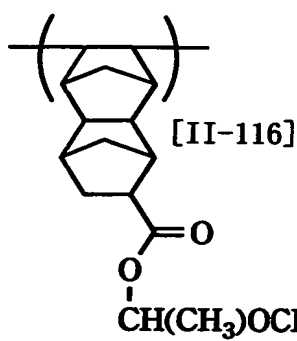
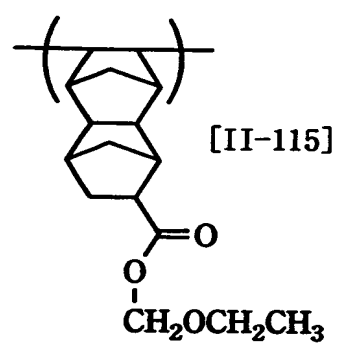
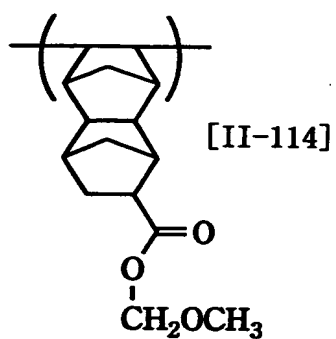
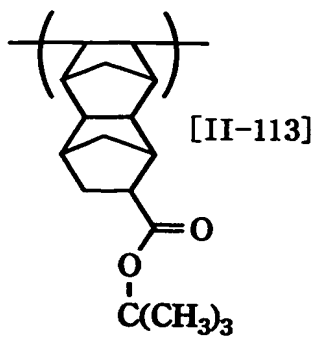
[II-111]



[II-112]

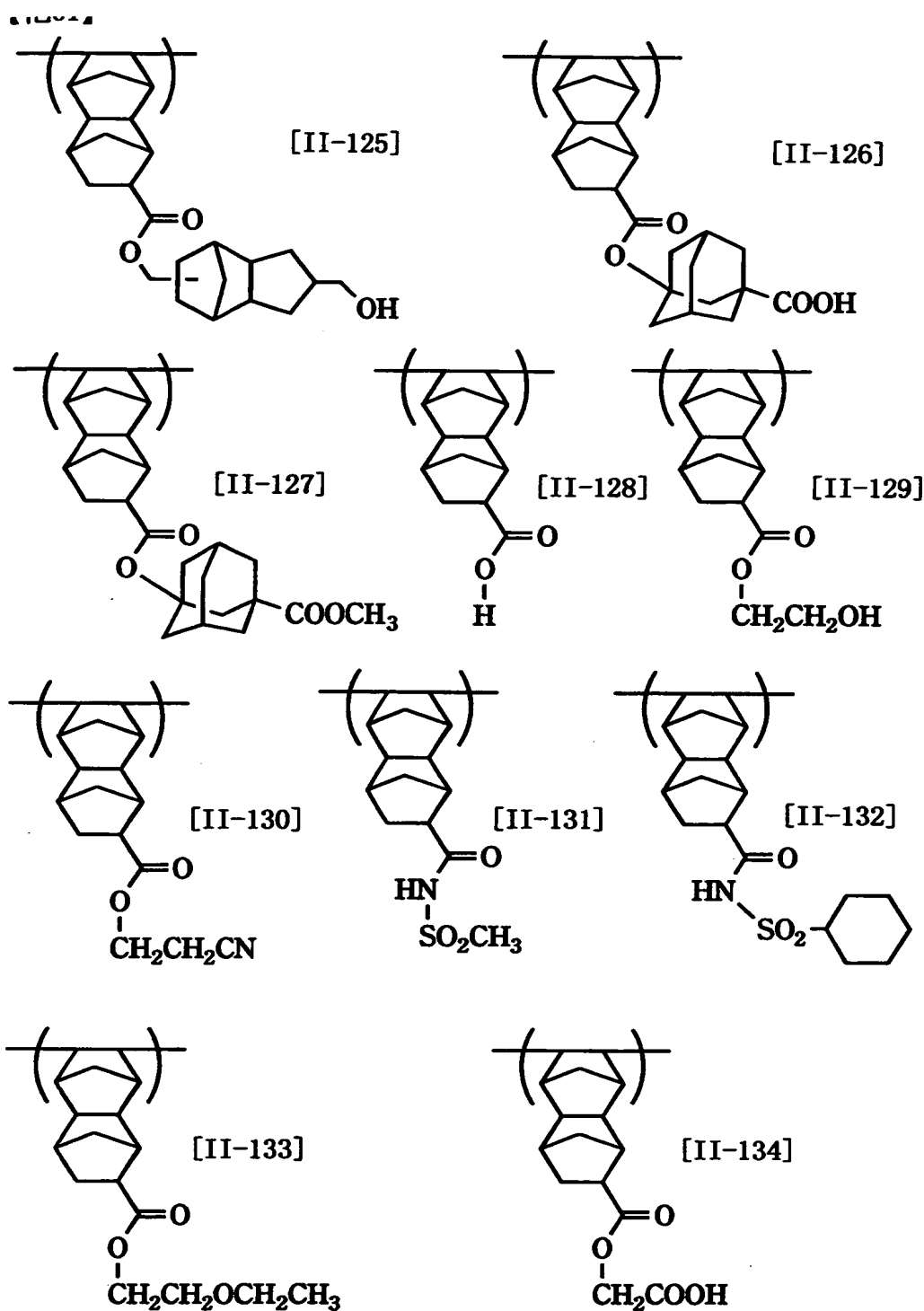
【 0 1 2 3 】

【化 6 0】



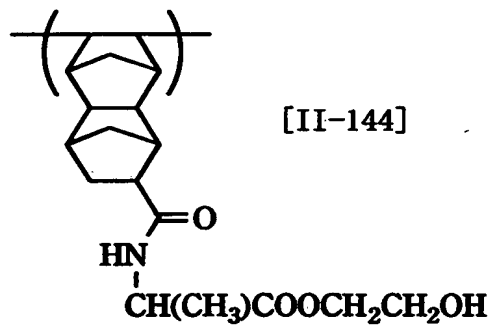
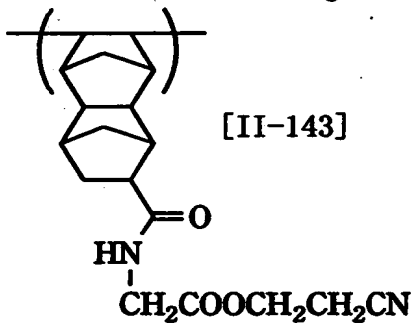
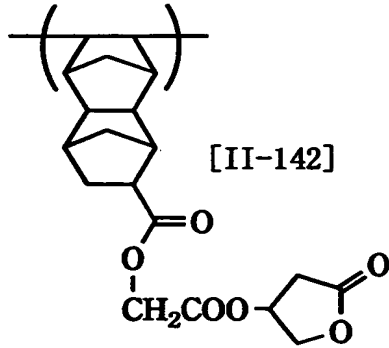
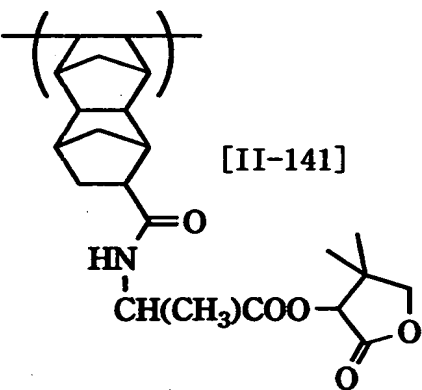
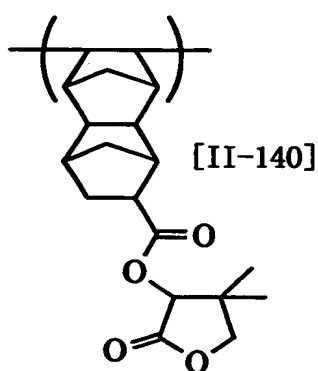
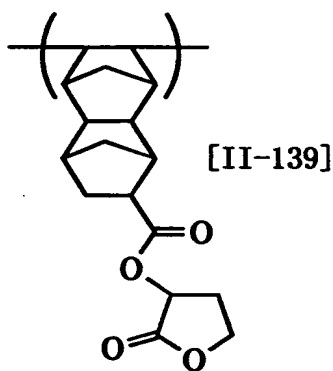
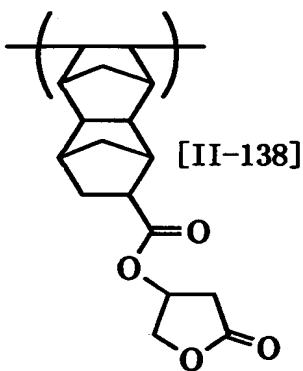
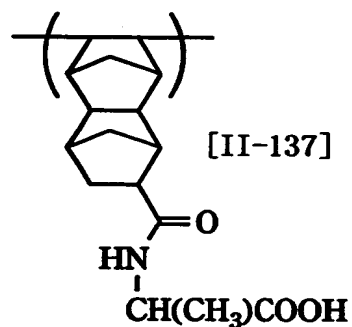
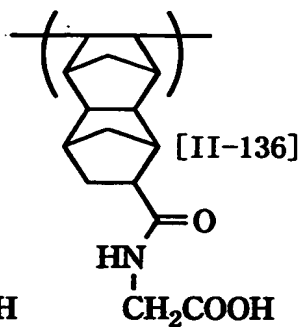
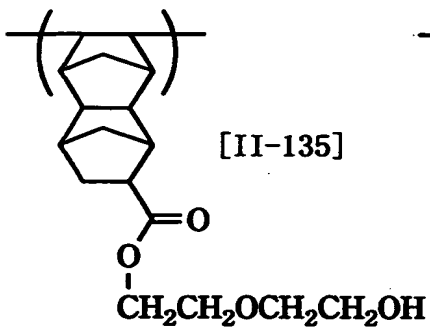
【0 1 2 4】

【化 6 1】



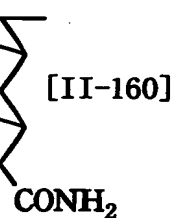
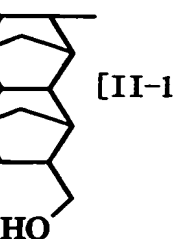
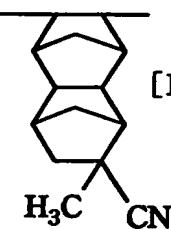
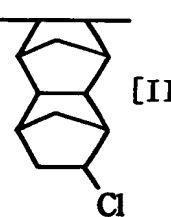
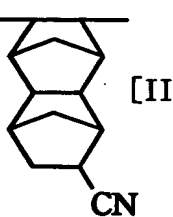
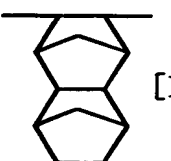
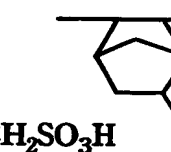
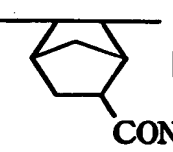
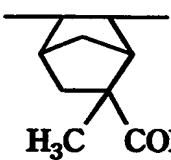
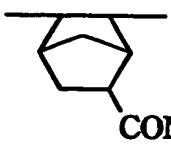
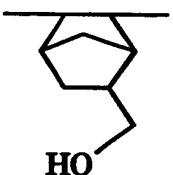
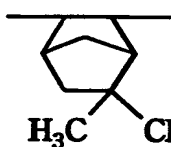
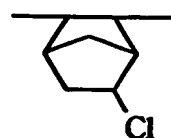
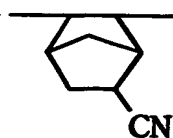
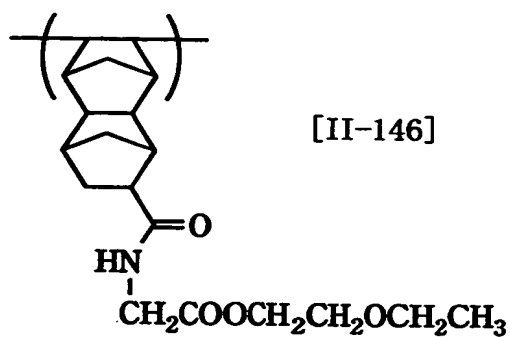
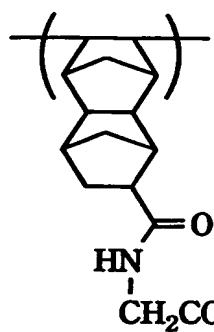
【0 1 2 5】

【化 6 2】



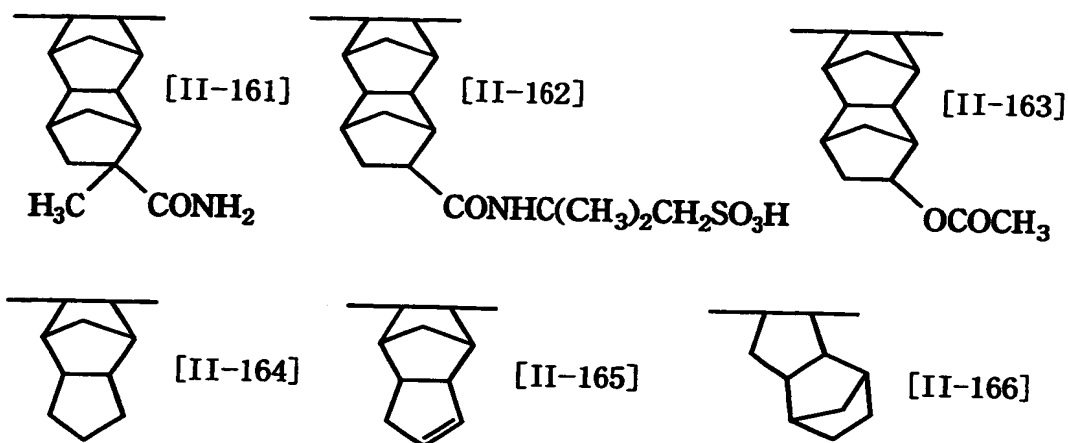
【 0 1 2 6 】

【化 6 3】



【0 1 2 7】

【化 6 4】



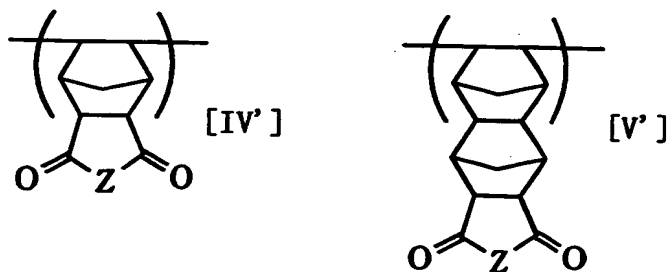
【0 1 2 8】

本発明に係る樹脂は、一般式 (I a) 及び一般式 (I b) で表される繰り返し単位の少なくともいずれかの単位、並びに一般式 (II) (一般式 (II-A)、一般式 (II-B) を含む) で表される繰り返し単位を、それぞれ 1 種あるいは複数種を含む以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で、様々な単量体の繰り返し単位を含む共重合体とすることができる。

好ましい共重合成分としては、下記一般式 (IV')、(V') で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0 1 2 9】

【化 6 5】



【0 1 3 0】

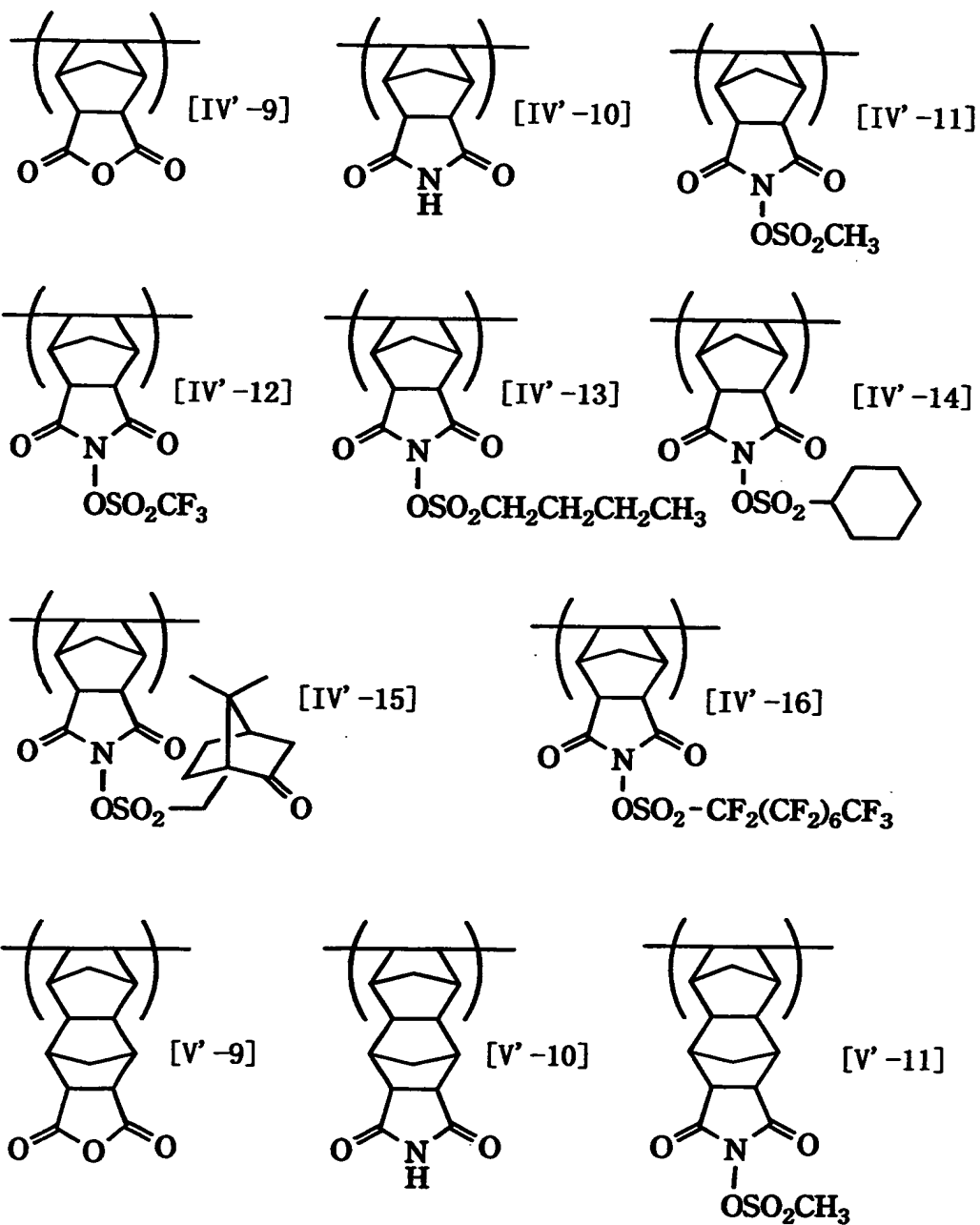
ここで式中、Z は酸素原子、-NH-、-N(-R₅₀)-、-N(-OSO₂-)

R_{50}) - を表し、 R_{50} も前記と同様の (置換) アルキル基、 (置換) 環状炭化水素基を意味を有する。

上記一般式 (IV')、(V') で表される繰返し単位的具体例として次の [IV'-9] ~ [IV'-16]、[V'-9] ~ [V'-16] が挙げられるが、これらの具体例に限定されるものではない。

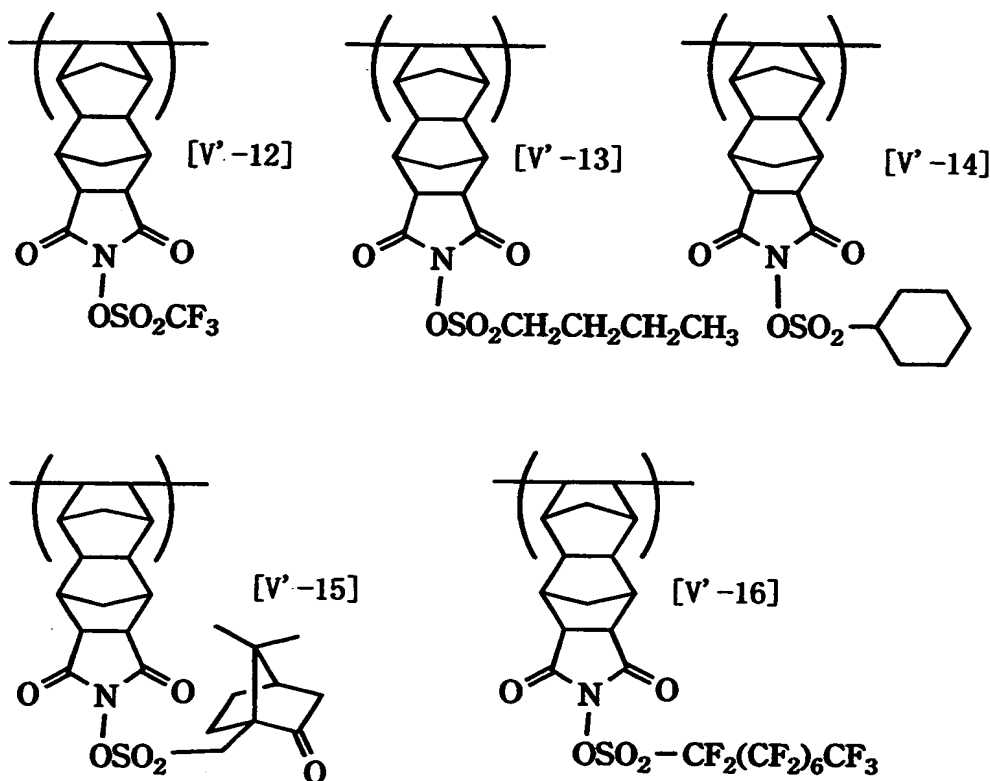
【0131】

【化 6 6】



【0 1 3 2】

【化 6 7】



【0 1 3 3】

本発明に係る樹脂は、本発明の効果が有効に得られる範囲内で、更に以下のような単量体が該樹脂を構成する繰返し単位を与えるものとして共重合されていてもよいが、下記単量体に限定されるものではない。

これにより、前記樹脂に要求される性能、特に（１）塗布溶剤に対する溶解性、（２）製膜性（ガラス転移点）、（３）アルカリ現像性、（４）膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、（５）未露光部の基板への密着性、（６）ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。

このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物などを挙げることができる。

【0 1 3 4】

具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭

素原子数は 1～10 のものが好ましい) アクリレート (例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸- ϵ -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート 2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど) ;

【0135】

メタクリル酸エステル類、例えばアルキル (アルキル基の炭素原子数は 1～10 のものが好ましい。) メタクリレート (例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど) ;

【0136】

アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数 1～10 のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 ϵ -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基などがある。)、N, N-ジアルキルアクリルアミド (アルキル基としては炭素原子数 1～10 のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど ;

【0137】

メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数 1～10 のもの、例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N,N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミドなど；

【0138】

アリル化合物、例えばアリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0139】

ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）；

【0140】

ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニラクトエート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレートなど；

【0141】

イタコン酸ジアルキル類（例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、

イタコン酸ジブチルなど) ;

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。

【 0 1 4 2 】

本発明に係る樹脂において、一般式 (I a) 及び／又は一般式 (I b) で表される繰返し単位、並びに一般式 (II) (一般式 (II - A) 、一般式 (II - B) も含む) で表される繰返し単位の含有量は、所望のレジストのドライエッチング耐性、感度、パターンのクラッキング防止、基板密着性、レジストプロファイル、さらには一般的なレジストの必要要件である解像力、耐熱性、等を勘案して適宜設定することができる。一般的に、本発明に係る樹脂における一般式 (I a) 及び／又は一般式 (I b) で表される繰返し単位、並びに一般式 (II) で表される繰返し単位の含有量は、各々、樹脂の全単量体繰返し単位中 2 5 モル % 以上が適当であり、好ましくは 3 0 モル % 以上、更に好ましくは 3 5 モル % 以上である。

【 0 1 4 3 】

また、本発明に係る樹脂において、上記の好ましい共重合単量体から導かれる繰返し単位 (一般式 (IV') あるいは一般式 (V')) の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、一般式 (I a) 及び／又は一般式 (I b) で表される繰返し単位並びに一般式 (II) で表される繰返し単位を合計した総モル数に対して 9 9 モル % 以下が好ましく、より好ましくは 9 0 モル % 以下、さらに好ましくは 8 0 モル % 以下である。

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、一般式 (I a) 及び／又は一般式 (I b) で表される繰返し単位並びに一般式 (II) で表される繰返し単位を合計した総モル数に対して 9 9 モル % 以下が好ましく、より好ましくは 9 0 モル % 以下、さらに好ましくは 8 0 モル % 以下である。この更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し単位の量が 9 9 モル % を越えると本発明の効果が十分に発現しないため好ましくない。

【 0 1 4 4 】

また、本発明に係る樹脂においては、酸の作用により分解する基は、一般式（I a）及び／又は一般式（I b）で表される繰返し単位、一般式（II）で表される繰返し単位、更には共重合成分の単量体に基づく繰返し単位のいずれに含有されていても差し支えないが、酸の作用により分解する基を含有する繰返し単位の含有量は、樹脂の全繰返し単位中 8 ～ 6 0 モル％が適当であり、好ましくは 1 0 ～ 5 5 モル％、更に好ましくは 1 2 ～ 5 0 モル％である。

【0 1 4 5】

本発明に係る樹脂は、一般式（II）で表される繰返し単位に相当する単量体及び無水マレイン酸と、共重合成分を用いる場合は該共重合成分の単量体を共重合し、重合触媒の存在下に共重合し、得られた共重合体の無水マレイン酸に由来する繰返し単位を、塩基性あるいは酸性条件下にアルコール類と開環エステル化し、あるいは加水分解し、しかる後生成したカルボン酸部位を所望の置換基に変換する方法によっても合成することができる。

【0 1 4 6】

本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは 1, 0 0 0 ～ 2 0 0, 0 0 0 である。重量平均分子量が 1, 0 0 0 未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、2 0 0, 0 0 0 を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0 1 4 7】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、本発明に係わる樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中 4 0 ～ 9 9. 9 9 重量％が好ましく、より好ましくは 5 0 ～ 9 9. 9 7 重量％である。

【0 1 4 8】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物は、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤の少なくとも 1 種の界面活性剤を含有することが好ましい。

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、2 5 0 n m 以下、特に 2 2 0 n m 以下の

露光光源の使用時に、現像欠陥とスカムの少ないレジストパターンが得られるばかりでなく、線幅再現性にも優れるようになる。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができる、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0149】

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。

これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0150】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、上記以外の界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含むことができる。

【0151】

本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコ

ールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0 1 5 2】

上記の中でも、好ましい溶媒としては2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0 1 5 3】

上記他の界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせ

で添加することもできる。

【0154】

本発明のこのような遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.4～1.5 μm が好ましい。

上記組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250 nm以下、より好ましくは220 nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248 nm）、ArFエキシマレーザー（193 nm）、F2エキシマレーザー（157 nm）、X線、電子ビーム等が挙げられ、特にArFエキシマレーザー（193 nm）が好ましい。

【0155】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0156】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0157】

合成例 1 (光酸発生剤 PAG 4-36)

ジフェニルスルフォキシド 50 g をメシチレン 800 mL に溶解させ、ここに塩化アルミニウム 200 g を添加し、これを 24 時間 80℃ で攪拌した。反応終了後、反応液を氷 2 L にゆっくりとそそぎ込んだ。ここに濃塩酸 400 mL を加え 70℃ で 10 分加熱した。反応液を室温まで冷却後、酢酸エチルで洗浄し、濾過した。濾液に、ヨウ化アンモニウム 200 g を蒸留水 400 mL に溶かしたものを加えた。析出した粉体を濾取、水洗、酢酸エチルで洗浄、乾燥し、スルフォニウムヨージド 72 g を得た。

得られたスルフォニウムヨージド 50 g をメタノール 300 mL に溶解し、これに酸化銀 31 g を加えて、4 時間攪拌した。反応液を濾過した後、ナノフルオロブタンスルホン酸カリウム塩と塩交換し、目的物である (PAG 4-36) 40 g を回収した。

【0158】

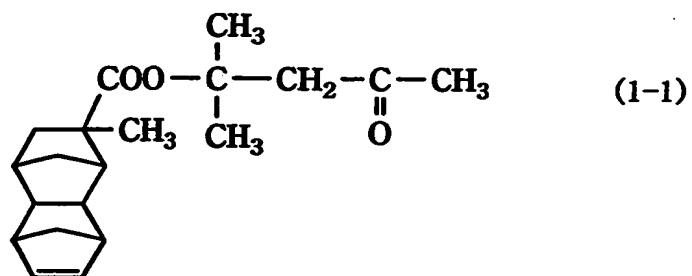
合成例 2 (樹脂 (1) ~ (6) の合成例)

<樹脂 (1) の合成>

3-オキソー-1, 1-ジメチルブタノールのメタクリル酸エステルとシクロペンタジエンタジエンとの反応により得られる下記構造のテトラシクロドデセン誘導体 (1-1) と無水マレイン酸の等モルの混合物をテトラヒドロフランに溶解し、固形分 50% の溶液を調製した。これを 3 つ口フラスコに仕込み、窒素気流下 60℃ で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤 V-60 を 5 mL の 1% 加え反応を開始させた。6 時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで 2 倍に希釈した後、大量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、乾燥、目的物である樹脂 (1) を得た。

【0159】

【化 6 8】



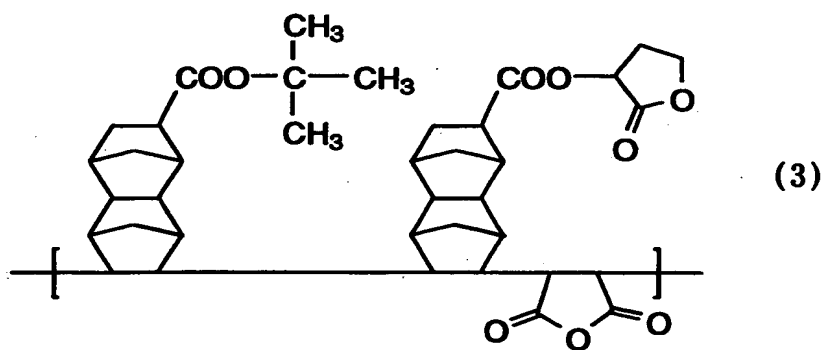
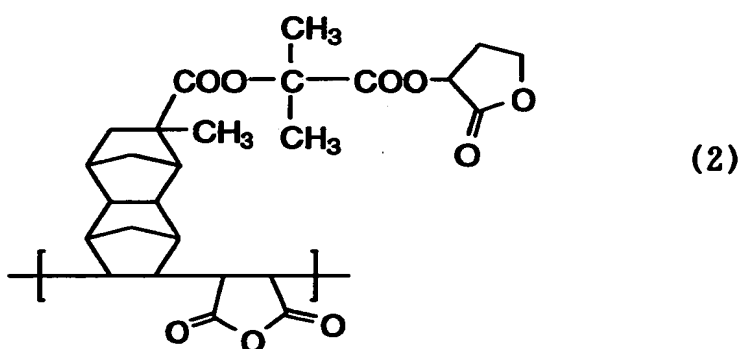
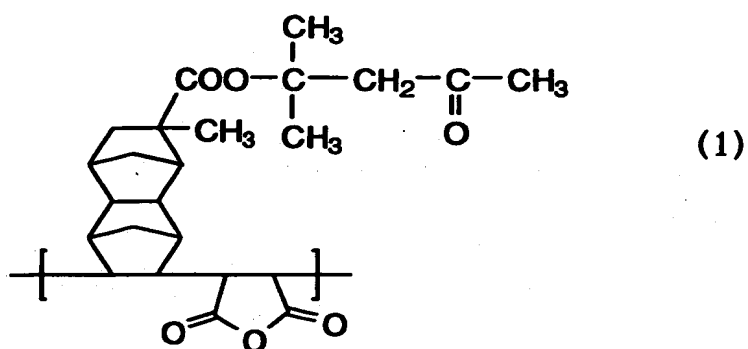
【0 1 6 0】

得られた樹脂（１）のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で6800（重量平均）であった。また、NMRスペクトルより樹脂（１）のテトラシクロドデセン繰り返し単位と無水マレイン酸繰り返し単位のモル比率は50／50であることが判明した。

上記と同様の方法で樹脂（２）～（６）を合成した。合成した樹脂（１）～（６）の構造を下記する。

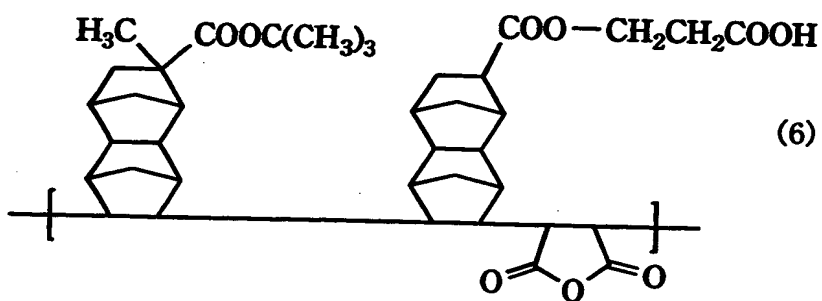
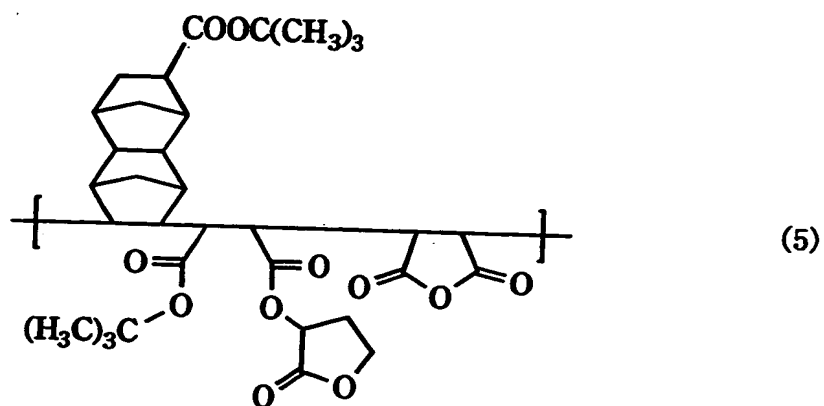
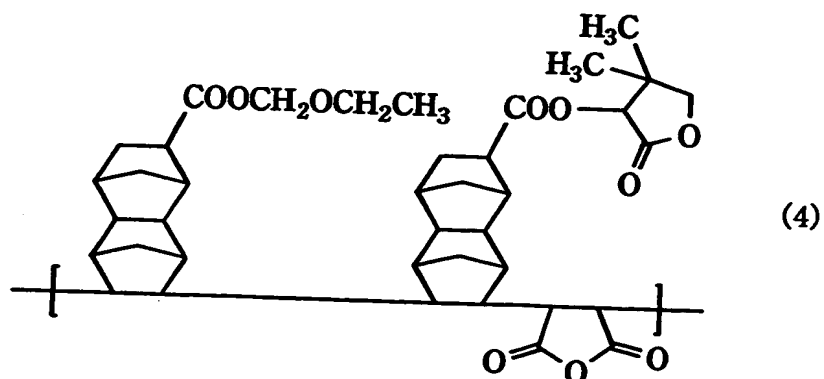
【0 1 6 1】

【化 69】



【0162】

【化 7 0】



【 0 1 6 3】

また、上記樹脂 (2) から (6) の各繰り返し単位のリモル比率と重量平均分子量を表 1 に示す。

【 0 1 6 4】

【表 1】

表 1

樹脂	テトラシクロドデセン単位 のモル比率		無水マレイン酸、マレイン酸 エステル のモル比率		重量平均 分子量
	左	右	左	右	
(2)	50		50		6500
(3)	34	16	50		5700
(4)	36	14	50		6700
(5)	50		28	22	6600
(6)	38	12	50		5900

【0 1 6 5】

合成例 4 (スルホン酸発生物の合成)

化合物 (1-1)

アセト酢酸 t-ブチルエステル 32 g をテトラヒドロフランに溶解し、窒素気流下 0℃ に冷却した。次にナトリウムヒドريدを 1.2 当量加え、さらにヨウ化メチル 40 g を滴下しながら加えた。滴下終了後、反応液を室温まで昇温し 3 時間攪拌した。反応終了後、反応液を蒸留水に投入し、酢酸エチルで目的物を抽出し、濃縮した。

得られた化合物 17 g と 37% ホルマリン水溶液 13 g、ジオキサン 6 mL を混合攪拌し、反応温度を 10℃ ~ 20℃ にコントロールしながらゆっくりと炭酸カリウム 7 g を加えた。炭酸カリウム添加終了後、そのまま反応温度を保ちながら 8 時間攪拌した。反応終了後反応液に重曹水を滴下し、酢酸エチルで目的物を含む混合物を抽出した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製、目的物 (メチロール体) 20 g を回収した。

最後に 2-ナフタレンスルフォニルクロリド 8 g と上で得たメチロール体 6 g を THF に溶解し、窒素気流下 0℃ に冷却、ピリジン 5 g を滴下。滴下終了後、反応液を室温まで昇温し 10 時間攪拌した。反応終了後、反応液を中和し、酢酸エチル/水抽出後、有機層をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的物である化合物 (1-1) 8 g を得た。

【0 1 6 6】

化合物 (1-6)

ナフタレンスルフォニルクロリドの代わりにペンタフルオロベンゼンスルフォニルクロリドを使用した他は上記と同様にして化合物 (1-6) を合成した。

【0167】

化合物 (2-3)

アセト酢酸エチルエステルをエチレングリコールを使用し、常法に従って環状ケタール化した後、水素化リチウムハイドライドで還元、アセトエタノールのケタール体を得た。これとカンファースルフォニルクロリドをTHFに溶解し、窒素気流下0℃に冷却、過剰のピリジンを滴下、滴下終了後、反応液を室温まで昇温し10時間攪拌した。反応終了後、反応液を中和し、酢酸エチル/水抽出後、有機層をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的物である化合物 (2-3) を得た。

【0168】

化合物 (3-2)

フェニルシクロヘキセンを酸化オスミウム存在下で酸化し、シスジオールを合成した後、2-ナフタレンスルフォニルクロリドとTHFに溶解し、窒素気流下0℃に冷却、過剰のピリジンを滴下。滴下終了後、反応液を室温まで昇温し10時間攪拌した。反応終了後、反応液を中和し、酢酸エチル/水抽出後、有機層をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的物である化合物 (3-2) を得た。

【0169】

化合物 (4-1)

ジメドンと1.2当量のナフタレンスルフォニルクロリドピリジンをアセトニトリルに溶解し、窒素気流下0℃に冷却、2当量のピリジンを滴下した。滴下終了後、反応液を室温まで昇温し8時間攪拌した。反応終了後、反応液を中和し、酢酸エチル/水抽出後、有機層をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的物である化合物 (4-1) を得た。

【0170】

化合物 (4-3)

ジメドンの代わりにメルドラム酸を使用した他は、化合物(4-1)の合成と同様にして化合物(4-3)を合成した。

【0171】

化合物(5-2)

Journal of Photopolymer Science and Technologies Vol. 11 No3 (1998)p50
5-6記載の方法に準じて化合物(5-2)を合成した。

【0172】

〔実施例〕

上記合成例で合成した表2に示す樹脂をそれぞれ1.4gと、光酸発生剤0.18g、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン(DBN)10mg、界面活性剤(添加量は、組成物の全固形分に対して1重量%)およびスルホン酸発生化合物(添加量は、組成物の全固形分に対して2重量%)として、表2に示す各化合物を配合し、それぞれ固形分14重量%の割合でプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例1~10のポジ型フォトレジスト組成物溶液を調製した。

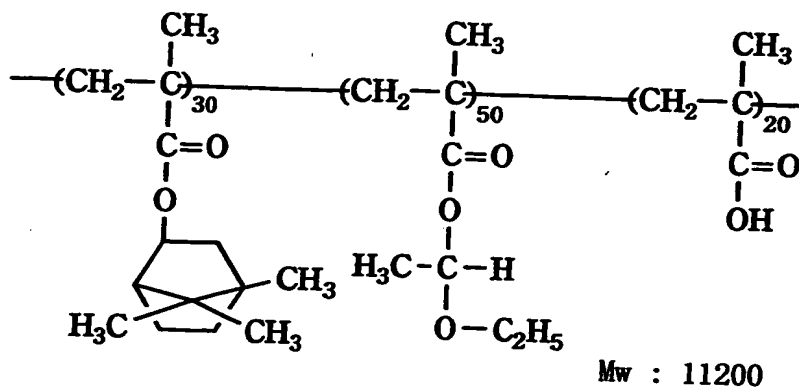
【0173】

表2において、PAG-1はトリフェニルスルホニウムトリフレートを表し、PAG-2は、上記合成した(PAG4-36)を表す。また、表2中の比較例に用いた樹脂R1は、下記構造のものである。

【0174】

【化 7 1】

樹脂 R 1



【0175】

また、界面活性剤としては、

W-1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ (株) 製) (フッ素系)

W-2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ (株) 製) (フッ素及びシリコーン系)

W-3 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製)

W-4 : ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

を表す。

【0176】

(評価試験)

得られたポジ型フォトレジスト組成物溶液をスピンコータを利用してシリコンウエハー上に塗布し、140℃で90秒間乾燥、約0.5μmのポジ型フォトレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザー(193nm)で露光した。露光後の加熱処理を140℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

【0177】

〔現像欠陥数〕 : 6インチのBare Si基板上に各レジスト膜を0.5μmに塗布し、真空吸着式ホットプレートで140℃、60秒間乾燥した。次に、0

・ 35 μm コンタクトホールパターン (Hole Duty比=1:3) のテストマスクを介してNikon ステッパーNSR-1505EXにより露光した後、露光後加熱を140℃で90秒間行った。引き続き2.38% TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液) で60秒間のパドル現像後、純水で30秒間水洗しスピン乾燥した。こうして得られたサンプルをケーエルエー・テンコール (株) 製KLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。

【0178】

〔現像残さ (スカム) の発生〕

・ 線幅0.22 μm のレジストパターンにおける現像残さの残り具合で評価し、残さが観察されなかったものを○とし、かなりの量観察されたものを×とした。

【0179】

〔線幅再現性〕

・ 線幅再現性 (線幅変動率) は、目標の線幅に対する変動率で表わす。即ち、上記のように、目標の線幅0.20 μm のレジストパターンプロファイルを5回繰り返し作り直し、走査型電子顕微鏡でそれらの実測線幅を測定し、それを基に下記式で各回の線幅変動率を計算し、その線幅変動率の5回の総和を線幅再現性として評価した。

線幅変動率 = $\frac{|\text{実測線幅} - \text{目標の線幅}|}{\text{目標の線幅}} \times 100$

上記評価結果を表2に示す。

【0180】

【表 2】

表 2	(A)光酸発 生剤	(B)酸発 性樹脂	(C)スルホ ン酸発生剤	界面活性剤	現像欠陥数	スカム	線幅変動 率(%)
実施例							
1	1	1	(1-1)		40	○	45
2	2	2	(2-3)		40	○	35
3	1	3	(3-2)		40	○	50
4	2	4	(4-1)		15	○	23
5	1	2	(2-3)	W-4	40	○	50
6	1	5	(5-2)	W-1	30	○	15
7	1	6	(1-6)	W-2	25	○	15
8	1	2	(4-3)	W-3	10	○	55
9	1	3	(4-1)	W-1	10	○	55
10	1	1	(1-1)	W-3	25	○	15
比較例							
1	1	R1	(3-2)	-	16000	×	125

【0181】

表2の結果から明らかなように、比較例は、現像欠陥数、スカムの発生の点で問題を含む。一方、本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソ組成物は現像欠陥発生、スカム発生の防止について満足がいくレベルにある。すなわち、Ar

Fエキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適である。また、特定の界面活性剤を含む本発明のレジスト組成物は、現像欠陥ばかりでなく、線幅再現性にも優れる。

【0182】

【発明の効果】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物は、特に170nm～220nmの範囲の遠紫外の波長領域の光に対して好適に適用され、現像欠陥やスカムの発生の防止が実現し、良好なレジストパターンプロファイルが得られ、更に線幅再現性にも優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 遠紫外光を使用するマイクロフォトファブリケーション本来の性能向上技術の課題を解決することで、詳しくは現像の際の現像欠陥発生及びスカムの発生の問題を解消し、更に線幅再現性に優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、環状構造を有し、かつ酸の作用により分解する基を有する重合体、及び酸の作用により分解し、スルホン酸を発生する化合物を含有する遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物が提供される。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社